République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel

Faculté des Sciences et de la Technologie

Cours de Thermodynamique

(Chimie II)

Destiné aux étudiants de 1ère année Socle Commun Domaine Sciences et Technologie

Proposé par :

Dr Rouibah-Messaoudene Karima

Maitre de Conférences B au Département du Génie des Procédés

Année universitaire 2017-2018

Avant-propos

Ce cours s'adresse particulièrement aux étudiants de première année Socle Commun Sciences et Technologie. Il a été préparé et structuré d'une manière simplifiée afin de faciliter la compréhension et permettre aux étudiants d'acquérir les notions de base de la thermodynamique classique des systèmes fermés. Il traite les trois (03) principes de la thermodynamique et leurs applications; en particulier à la chimie (thermochimie), avec une partie consacrée à l'enthalpie libre et les équilibres chimiques.

Je tiens, par ailleurs, à préciser qu'au début de ma carrière d'enseignante, j'ai travaillé comme assistante avec la Dr F.Z Hallala et le Dr M. Belghobsi qui m'ont initiée à ce cours et je me suis beaucoup inspirée de leurs cours et travaux dirigés.

Table des matières

Chapitre (I) : Introduction à la thermodynamique

Chapitre (II) : Premier principe de la thermodynamique

Chapitre (III) : Deuxième principe de la thermodynamique

Chapitre (IV) : Le troisième principe de la thermodynamique

Chapitre (V) : L'enthalpie libre

Chapitre (VI) : Les équilibres chimiques

CHAPITRE I

INTRODUCTION

A LA THERMODYNAMIQUE

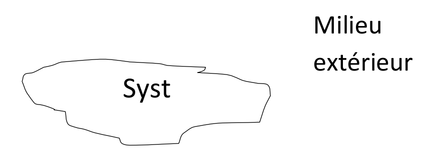
I-1) Objet de la thermodynamique:

La thermodynamique (du grec Thermos = chaud et dunamis = puissance) a pour objet principal d'étudier l'évolution et les échanges d'énergie qui accompagnent la transformation de la matière (qu'elle soit physique ou chimique). Elle repose sur deux (02) notions : l'énergie et l'entropie introduite à l'aide de trois (03) principes. Ses équations mathématiques trouvent un large domaine d'applications: elle est utilisée par le chimiste, le génie chimiste, le physicien, le biologiste, le médecin…etc. La thermodynamique enseignée dans ce cours (dite **classique**), est envisagée d'un point de vue macroscopique (les variables caractérisant les corps étudiés sont : la température, la pression, le volume etc….). Elle est indépendante de toute interprétation microscopique c à d de toute hypothèse ou model concernant la structure de la matière; dans ce cas on parle de la thermodynamique statistique.

I-2) Définitions de base

I-2-1) Notion de système

En thermodynamique, l'objet étudié est appelé « système ». Par définition, un système est une partie de l'univers, de masse déterminée et délimitée dans l'espace par une surface réelle ou fictive, au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée. Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.

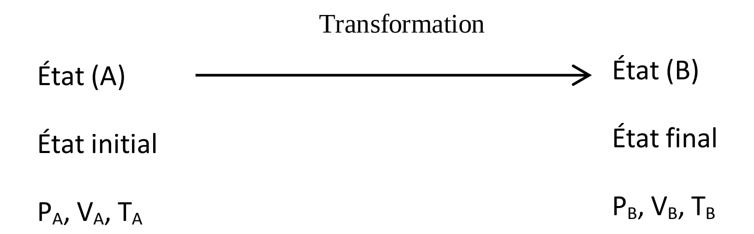


Un système peut être ouvert, fermé ou isolé.

a) **Système ouvert**: il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
b) **Système fermé:** il peut échanger uniquement de l'énergie avec l'extérieur.
c) **Système isolé** : un système isolé ne peut échanger avec l'extérieur ni matière, ni énergie.

I-2-2) Etat d'un système

Une transformation correspond au passage d'un système d'un état dit « initial » vers un autre état dit « final ». L'état d'un système est décrit à un instant donné par un ensemble de variables macroscopiques appelées « variables d'état ». Les variables d'état caractérisant un système physico-chimique sont : la température, la pression, le volume, la masse, la concentration, la masse volumique, le nombre de mole, la pression partielle.



Une variable d'état est toujours une grandeur physique scalaire. Il s'agit soit de :

a) **Variables extensives** : elles sont proportionnelles à la quantité de la matière. Elles sont additives et multiplicatives exp: la masse, le volume.
b) **Variables intensives**: elles sont indépendantes de la quantité de la matière exp: la température, la concentration, la masse volumique.

I-2-3) Etat d'équilibre un système est dit en équilibre lorsque les valeurs de ces variables d'état sont les même en tout point du système et restent fixent en fonction du temps. On peut distinguer différents types d'équilibre entre le système et son environnement :

- L'équilibre thermique : T = cste.
- L'équilibre mécanique : P= cste.
- L'équilibre chimique.

NB : l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre.

I-2-4) Notion de fonction d'état

On appelle fonction d'état, toute grandeur **F** dont la valeur est fixée par ses variables d'état **(x, y, z….)** et dont la variation dépend uniquement de son état initial et son état final, c à d elle est indépendante du chemin suivi au cours de son évolution. Exemple: l'énergie potentielle.

Sur le plan mathématique, une fonction d'état **F** de plusieurs variables **x**, **y**, **z** est caractérisée par l'existence d'une différentielle totale exacte **dF** définie par :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz \qquad (I.1)$$

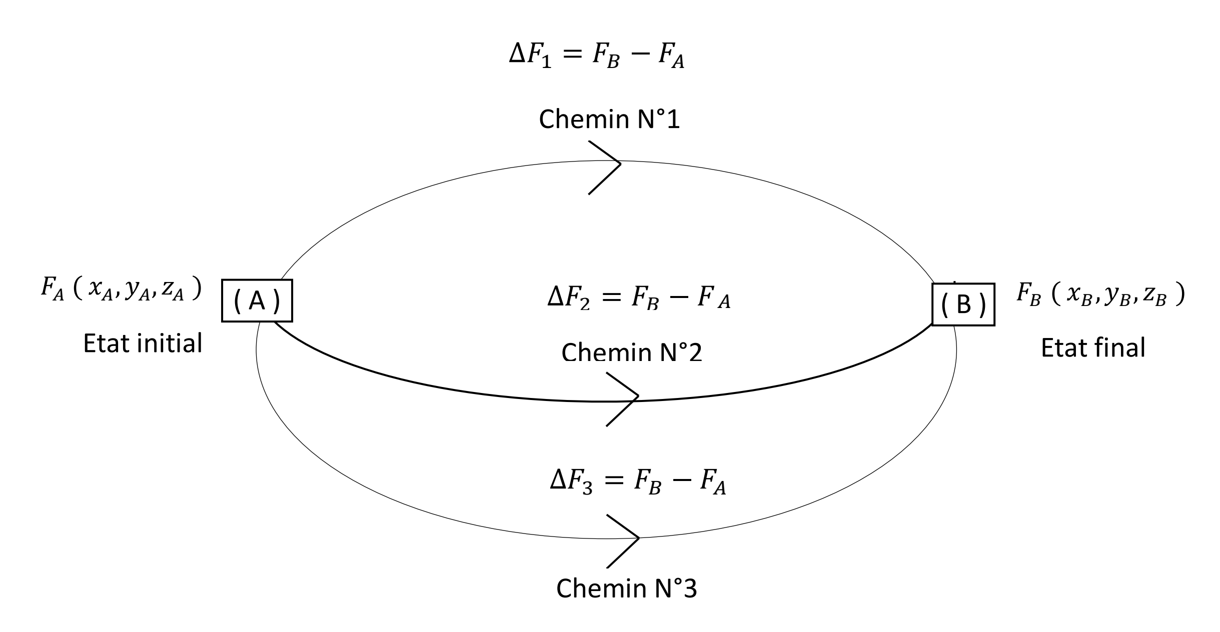


Figure (I-1) : Représentation simplifiée de la définition d'une fonction d'état

I-2-5) Les différents types de transformation

a) **Transformation isotherme** : elle s'effectue à température constante (**T = cste**).

b) **Transformation isochore**: elle s'effectue à volume constant (**V = cste**).

c) **Transformation isobare**: elle s'effectue à pression constante (**P = cste**).

d) **Transformation adiabatique**: une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.

e) **Transformation monotherme :** Une transformation est dite monotherme lorsque la température du système est la même avant et après la transformation. La température peut varier pendant la transformation.

f) **Transformation infinitésimale :** on dit qu'une transformation est infinitésimale lorsque les états d'équilibre initial et final sont infiniment proches.

g) **Transformation réversible**: une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Dans ce cas, le système passe infiniment lentement de son état initial à son état final par l'intermédiaire d'une succession d'état d'équilibre qui différent infiniment peu entre eux (c à d : entre 2 état d'équilibre les variables d'état ne changent que de quantités infinitésimales). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple ébullition de l'eau).

h) **Transformation irréversible**: elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre ; elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).

I-3) Les gaz parfaits

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle suppose que les particules du gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions électrostatiques qui dépendent de la nature physico-chimique du gaz.

Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique) :

- Les atomes ou molécules sont assimilés à des masses ponctuelles ;
- Les molécules sont sans interactions entre elles ;
- La pression est due aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte.

I-3-1) Equation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'état d'un gaz parfait sont :

- Le nombre de moles (n);
- la température thermodynamique T qu'on exprime en Kelvin (K) , (T (k) = θ (°C) + 273,15) ;
- le volume V ;
- la pression P.

Ces variables sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle :

«Loi des gaz parfait»

$$PV = nRT \qquad (I\text{-}2)$$

Où : R représente la constante des gaz parfaits ; dans le système MKSA :

$$\mathbf{R = 8{,}314.\ J.\ K^{-1}.\ mol^{-1}}$$

I-3-2) Relations particuliers entre variables d'état

a) Loi de Boyle-Mariotte : Relation (P, V)

A température constante et lorsque le nombre de moles est constant, la pression et le volume sont inversement proportionnels :

$$\boldsymbol{PV = cste} \qquad \textit{(I-3)}$$

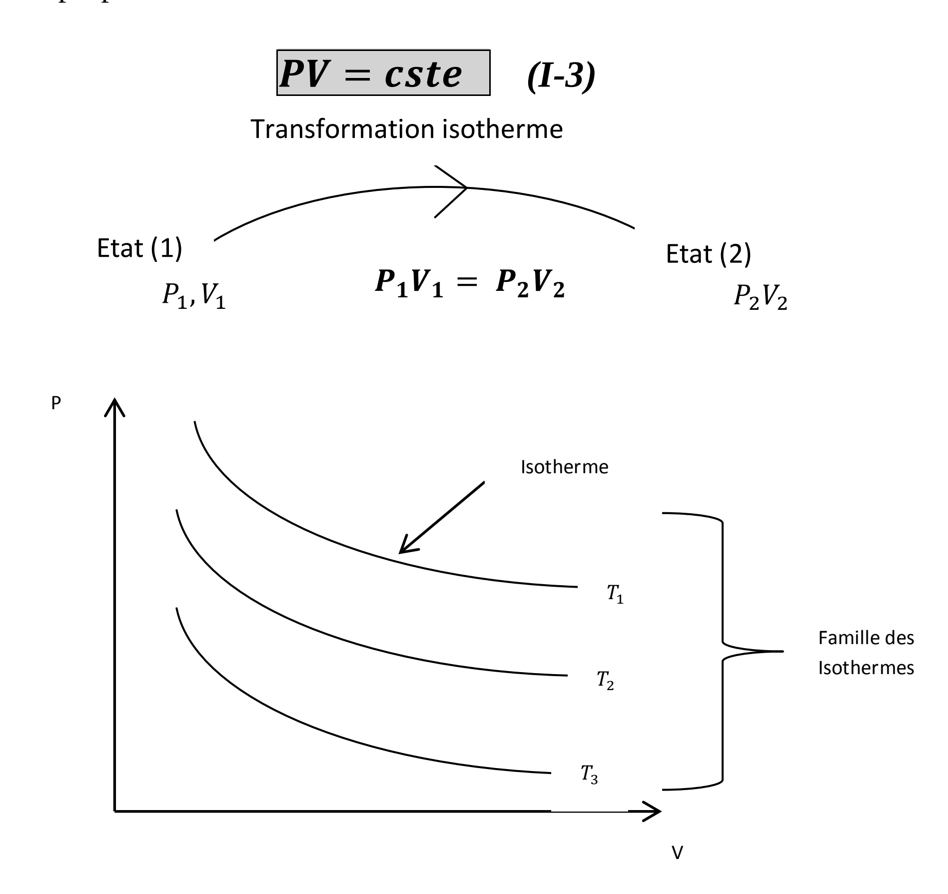


Figure (I-2) : Représentation graphique de la loi de Boyle-Mariotte

b) Loi de Charles : Relation (V, T)

A pression constante et lorsque le nombre de moles est constant, le volume varie linéairement avec la température :

$$\boldsymbol{\frac{V}{T} = cste} \qquad \textit{(I-4)}$$

Transformation isobare

Etat (1) T_1V_1

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Etat (2) T_2V_2

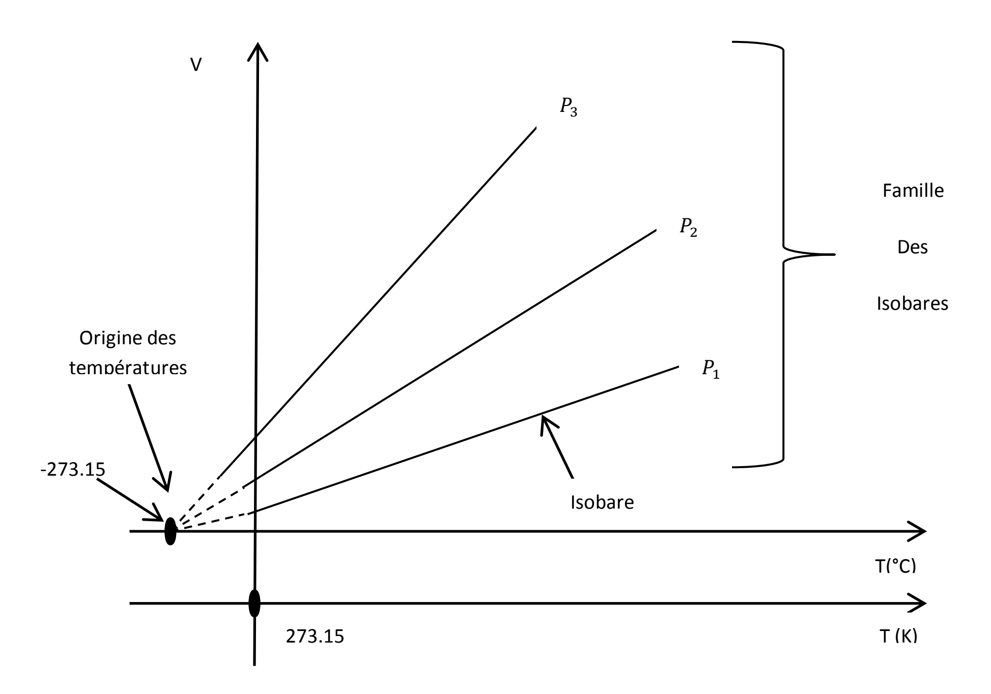


Figure (I-3) : Représentation graphique de la loi de Charles

c) <u>Loi de Gay-Lussac : Relation (P, T)</u>

Lorsque le nombre de mole est constant et à volume constant, la pression varie linéairement avec la température :

$$\boldsymbol{\frac{P}{T} = cste} \qquad \textbf{\textit{(I-5)}}$$

Transformation isochore

Etat (1) → Etat (2)

P_1, T_1 $\qquad$ P_2T_2

$$\boldsymbol{\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$

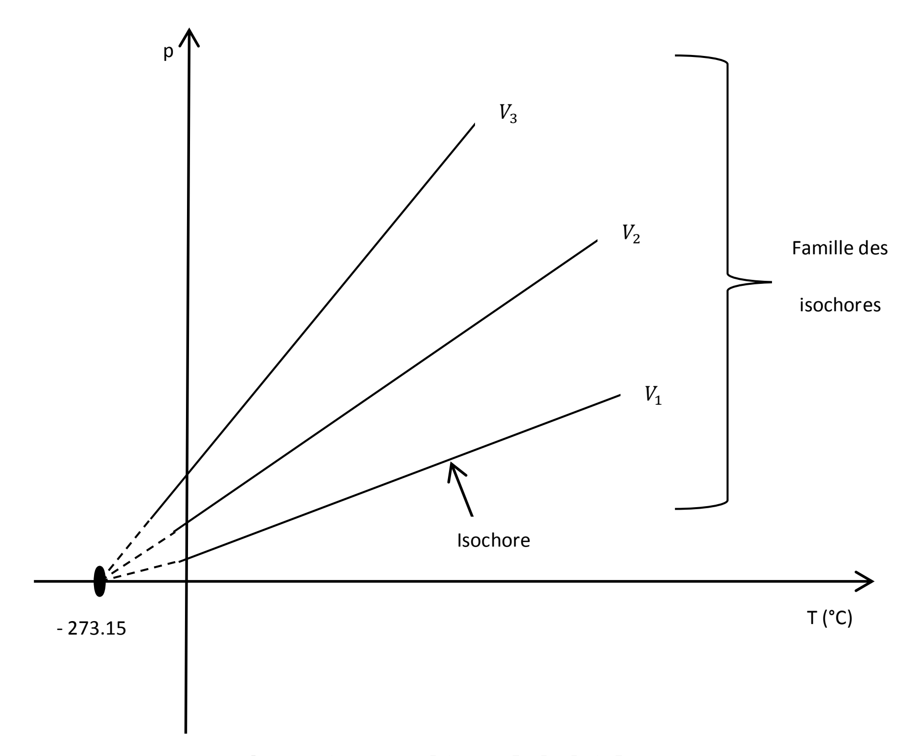


Figure (I-4) : Représentation graphique de la loi de Gay-Lussac

NB : L'équation d'état d'un gaz parfait est en quelque sort la synthèse de toutes ces relations.

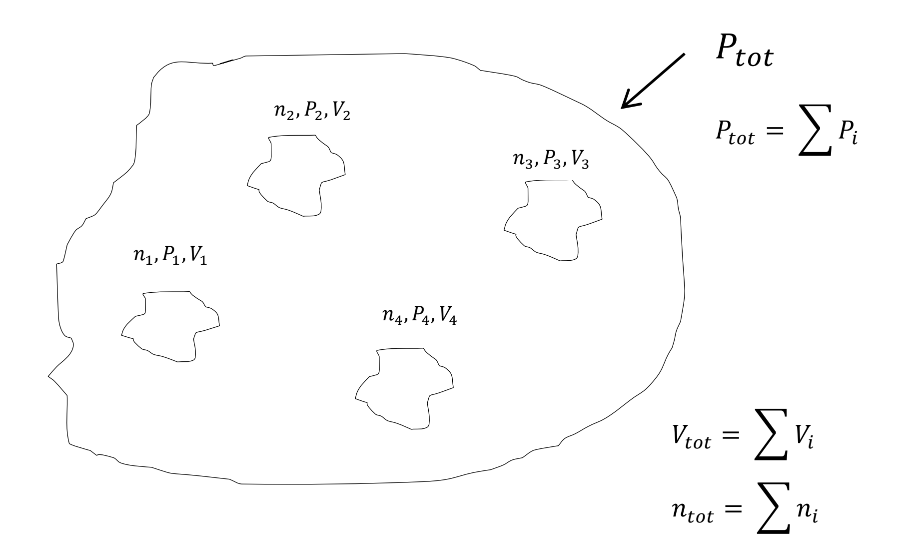
I-3-3) Mélange gazeux idéal, pression partielle

Considérons un mélange gazeux constitué d'espèces chimiques gazeuses différentes à la température T, occupant un volume total V_{Tot}, sous une pression totale P_{tot}. Le mélange est dit idéal si chaque espèce se comporte comme un gaz parfait seul dans le mélange, c à d il n'y pas d'interactions entre les différents gaz qui constituent la mélange. Dans ce cas, on considère que les gaz sont identiques et forment un seul gaz parfait; l'équation d'état d'un gaz parfait peut être appliquée et on aura :

$$P_{tot}\, V_{tot} = n_{tot}\, RT \quad (I\text{-}6)$$

Chaque gaz crée une pression partielle notée $\mathbf{P_i}$ tel que :

$$P_{tot} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots \qquad P_{tot} = \sum P_i \quad (I\text{-}7)\ \textbf{Loi de Dalton}$$



Par définition, la pression partielle d'un gaz dans un mélange idéal est la pression qui existerait si ce gaz occupait seul le même volume que le mélange. En appliquant la loi des gaz parfaits sur les espèces gazeuses, on aura :

$$\boldsymbol{P_i V_{tot} = n_i RT} \qquad \textit{(I-8)}$$

- Pi est proportionnelle à la quantité de la matière (variable extensive), on démontre que :

$$\boldsymbol{P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \times P_{tot} \quad ou \quad P_i = x_i P_{tot}} \qquad \textit{(I-9)}$$ **(x_i = fraction molaire)**

I-3-4) Diagramme de Clapeyron

Généralement, le diagramme de Clapeyron est utilisé pour représenter l'état d'un gaz.

C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume $P = f(V)$.

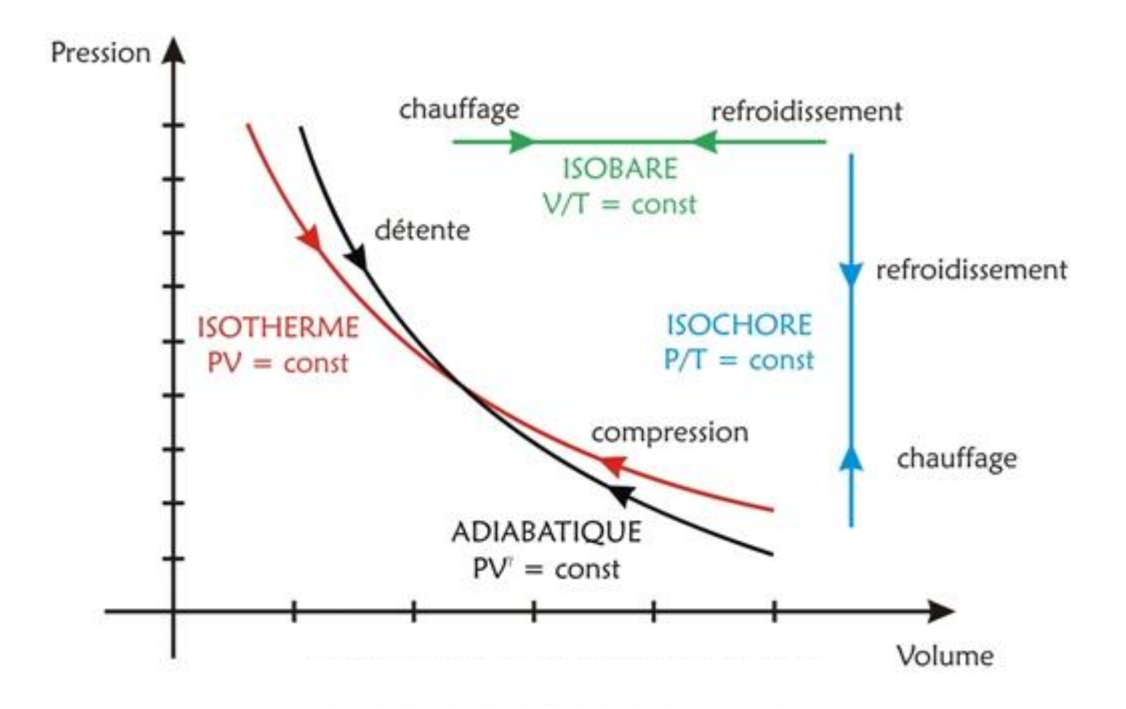


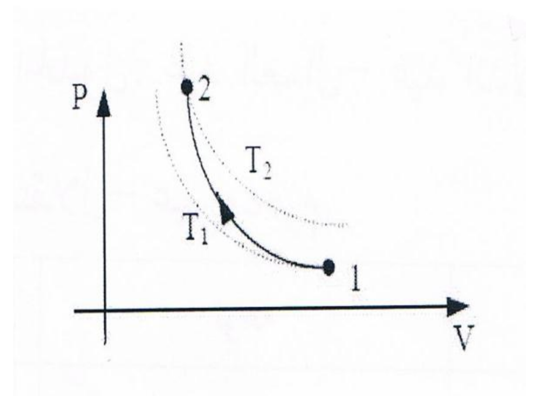
Figure (I-5) : Diagramme de Clapeyron

Remarque :

La transformation adiabatique est caractérisée par l'équation de **Laplace** $PV^{\gamma} = cste$;

$\boldsymbol{\gamma}$ **= indice adiabatique**, les détails seront données dans le chapitre qui suit.

Si on fait le rapport entre la pente d'une adiabatique et la pente d'une isotherme, on trouve le coefficient γ ; une adiabatique est donc plus « raide » qu'une isotherme.



I-4) Notion de gaz réel

A basse pression, les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits. Mais en augmentant la pression, l'hypothèse de molécules ponctuelles sans interaction doit être abandonnée. Les équations d'état des gaz réels sont donc plus complexes, on cite dans ce cours l'équation de **Van der Waals.**

Le modèle de **Van der Waals** tient compte des interactions et répulsions entre les molécules. L'équation d'état du gaz s'écrit sons la forme :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \textbf{(I-10)}$$

Avec : a et b sont des constantes caractéristique de chaque gaz souvent exprimées respectivement en ($bar.m^6$ / $kmol^2$) et (m^3/kmol) ou ($bar.l^2$ / mol^2) et (l/mol).

- Le terme $\frac{a}{V^2}$ rend compte d'une pression interne (ou moléculaire) due aux forces d'attraction entre les molécules, la pression totale est donc égale à la somme de la pression cinétique P et de cette pression interne $\frac{n^2 a}{V^2}$.
- **b** est le covolume qui traduit la réalité du volume de la molécule alors que V est le volume de l'enceinte.

I-5) Notions de travail et de chaleur

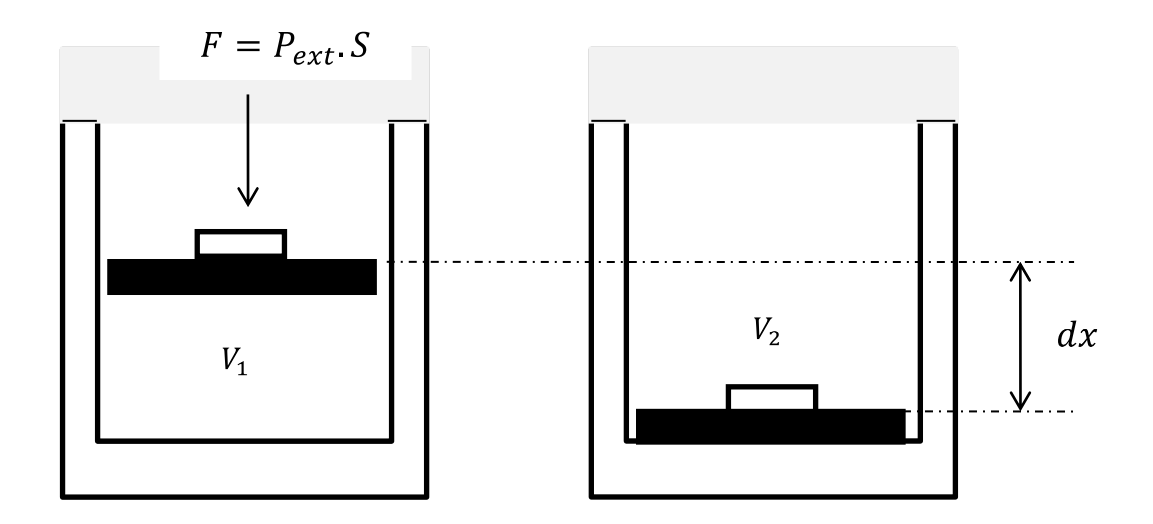
Au cours d'une transformation, un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous différentes formes. Dans ce cours, seuls les échanges sous forme de chaleur et de travail mécanique seront pris en considération.

I-5-1) Travail mécanique W (travail des forces de pression)

Le travail mécanique résulte d'une variation du volume due aux forces de pression qui s'exercent sur le système.

Considérons un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston. Appliquons une force de pression sur le piston**.**

a) Supposons que le piston subit un déplacement **dx** tel que le volume du gaz diminue (le gaz subit une compression) :



$Compresion\ (\ dV\ < 0\ )$

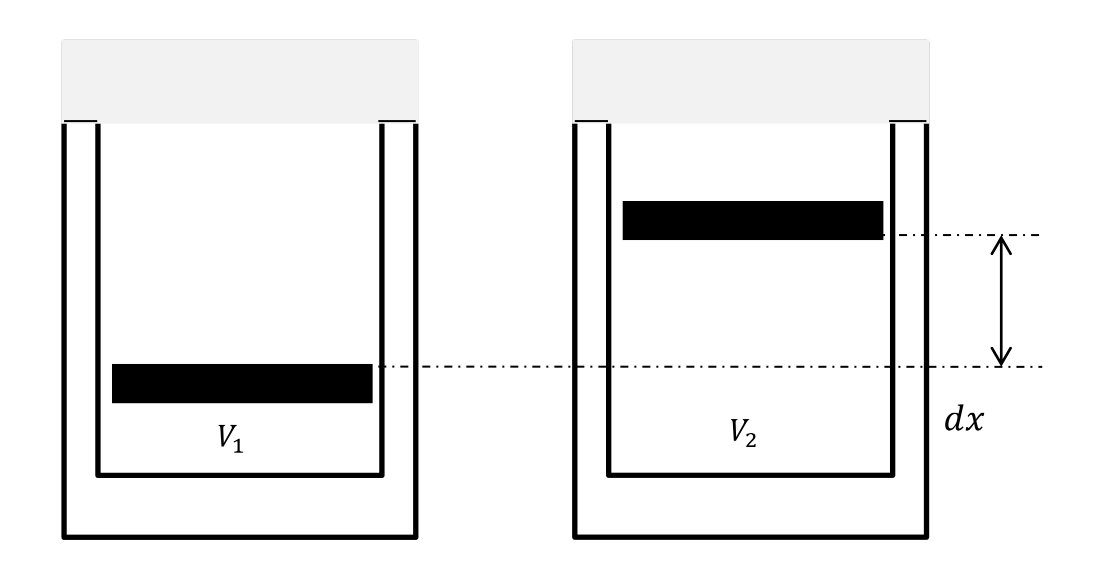
Le travail reçu par le système est donné par :

$$dW = F.dx = P_{ext}.S.dx = P_{ext}dV \qquad \textbf{(I-11)}$$

Par convention le travail reçu W > 0, et pour une compression $dV < 0$,

d'où le signe (-) et $dW = -P_{ext}\, dV$ ***(I-12)***

b) Envisageons le cas contraire : C à d le gaz subit une détente. Le travail fournit au système est toujours donné par l'expression (I-12).



$détente\ (\ dV\ > 0\ )$

En effet : $\boldsymbol{dW = F.dx = P_{ext}\, dV}$

Par convention W fournit par le système est < 0 **et pour une détente** $\boldsymbol{dV} > 0$ **d'où le signe (-).**

- Pour les transformations isobares :

$$\boldsymbol{W = -P_{ext}\,(V_2 - V_1)} \quad \textbf{\textit{(I-13)}}$$

V_1 = volume initial, V_2 = volume final.

- Pour une transformation réversible : la pression du gaz P est égale à la pression externe :

$$\boldsymbol{dW = -P\, dV} \quad \textbf{\textit{(I-14)}}$$

- Pour les transformations réversibles isothermes:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\, dV = -\int_{V_1}^{V_2} nRT\, \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\boldsymbol{W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \textbf{\textit{(I-15)}}$$

- pour les transformations irréversibles qui sont des transformations rapides et spontanées: P ≠ P_{ext} , le travail est donné par l'équation (I-13) :

<u>Remarque</u> : le travail n'est pas une fonction d'état; il dépend du chemin suivi.

<u>I-5-2) Notion de chaleur (Q)</u>

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique.

a) <u>Variation de la température, notion de capacité calorifique</u>

Dans ce cas, la quantité de chaleur notée « $\boldsymbol{Q}$ » échangée est proportionnelle à l'écart de température provoqué (ΔT) et à sa masse (m). La quantité de chaleur est exprimée par la relation:

$$\boldsymbol{dQ = m.\,c\,.\,dT} \quad \textbf{\textit{(I-16)}} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{Q = \int_{Ti}^{Tf} m.\,c\,.\,dT} \quad \textbf{\textit{(I-17)}}$$

Avec :

T_i et T_f représentent respectivement la température initiale et la température finale.

La constante c représente **la capacité calorifique massique (ou la chaleur massique)**: par définition, elle est égale à la quantité de chaleur nécessaire pour élever de un (01) degré la température de un (01) kg du corps considéré. Elle est exprimée en **J.kg^{-1}.K^{-1}** ou en

cal.kg^{-1}.K^{-1}.

Si on utilise la quantité de matières (moles) et non la masse, on définit **la capacité calorifique molaire ou la chaleur molaire** C et la chaleur est donc exprimée par :

$$dQ = n.C.dT \quad (I\text{-}18) \quad \text{et} \quad Q = \int_{Ti}^{Tf} n.C.dT \quad (I\text{-}19)$$

Donc :

$$c = \frac{1}{m}\left(\frac{dQ}{dT}\right) \quad (I\text{-}20) \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{n}\left(\frac{dQ}{dT}\right) \quad (I\text{-}21)$$

- Les capacités calorifiques massiques et molaires sont des fonctions de la température, cependant, sur un intervalle de température limite, on peut souvent faire une approximation et considérer c et C comme constantes, on utilisera alors les expressions suivantes :

$$Q = m.c.\Delta T \quad (I\text{-}22) \quad \text{ou} \quad Q = n.C.\Delta T \quad (I\text{-}23)$$

- Les capacités calorifiques massiques ou molaires dépendent du mode d'échauffement (isobare ou isochore), ainsi, on définit pour chaque corps pur:

La capacité calorifique molaire "C_p"(ou massique c_p) à pression constante.

La capacité calorifique molaire C_V (ou massique c_V) à volume constant.

Ainsi :

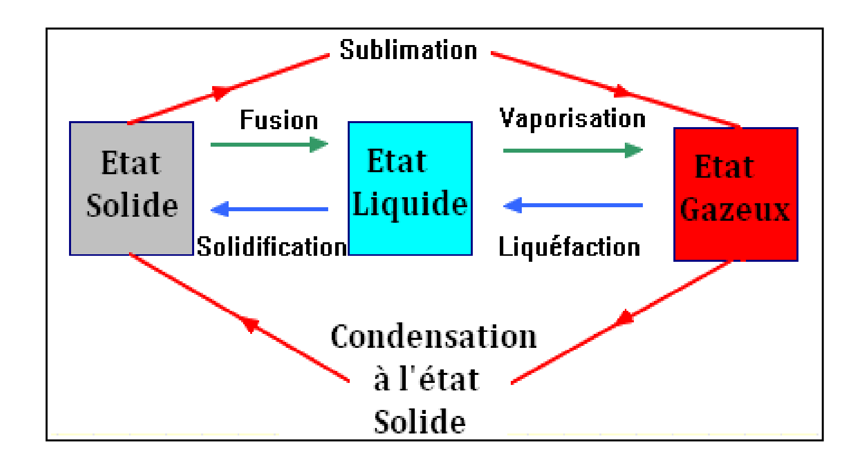
$dQ = n.C_P.dT$ ou $dQ = m.c_P.dT$ ***(I-24)*** si la transformation s'effectue à P = cste.

$dQ = n.C_V.dT$ ou $dQ = m.c_V.dT$ ***(I-25)*** si la transformation s'effectue à V = cste.

➢ Pour les gaz parfait C_p et C_V sont reliées par **la relation de Mayer** :

$$C_p - C_V = R \quad \textit{(I-26)}$$

b) Changement de l'état physique



Dans ce cas, on définit la chaleur latente du changement d'état "L" qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière, Q est exprimée par :

$$Q = n.L \quad \textit{(I-27)}$$

Avec : n est le nombre de moles et **L est la chaleur latente molaire exprimée en $J.mol^{-1}$ ou en $cal.mol^{-1}$.**

Ou : $$Q = m.\bar{L} \quad \textit{(I-28)}$$

Avec : m est la masse du corps et $\bar{L}$ est la chaleur latente massique en **$J.kg^{-1}$ ou $cal.kg^{-1}$**

<u>Exemple</u> : fusion de la glace : **$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l)$**

L_{fus} = 334 kJ. kg^{-1}, $L_{solidification}$ = -334 kJ. kg^{-1}

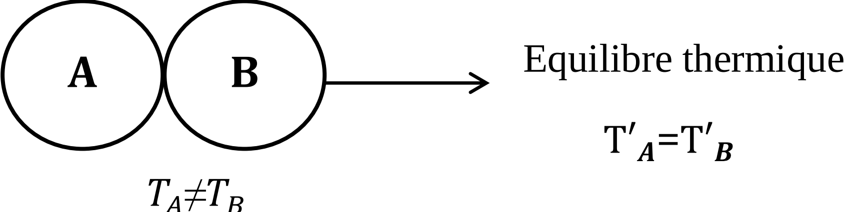
Attention !

- La chaleur Q est une énergie calorifique.
- La température T (une variable d'état) traduit le degré d'agitation des particules microscopiques qui constitue le système de la matière : c'est une mesure de l'agitation thermique moyenne microscopique. L'énergie cinétique de translation E_c est donc fonction de la température: $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}\, K_B.T$

Avec : K_B = constante de Boltzman exprimée par : $K_B = \frac{R}{N_A}$ (R = cste des gaz parfaits ; N_A= nombre d'Avogadro).

I-6) Principe zéro de la thermodynamique

Rappelons qu'un corps en équilibre thermique possède la même température en chacun de ses points. L'expérience montre que : deux corps mis en contact prolongé se mettent en équilibre thermique :



Il existe un principe Zéro de la thermodynamique :

<u>Principe Zéro :</u> Deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux.

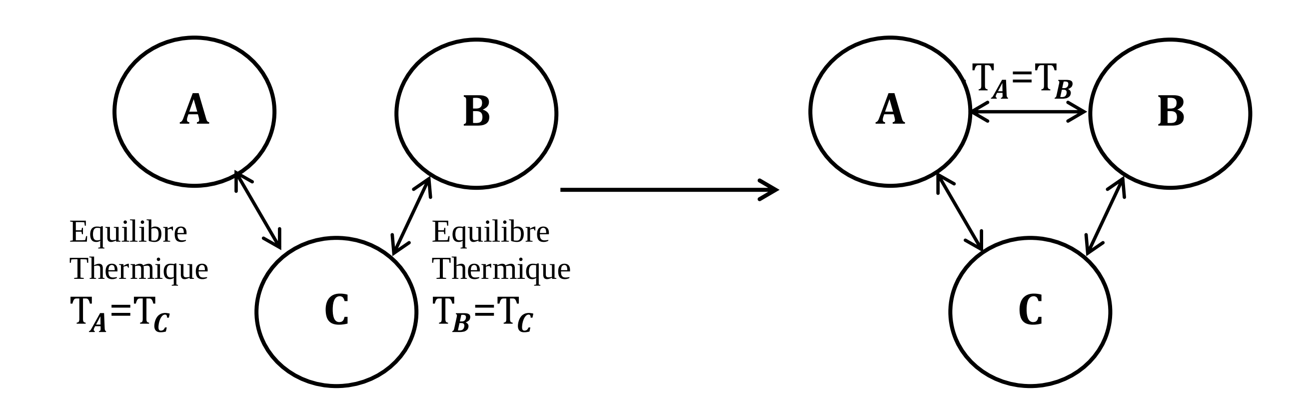


Tableau (I-1) : Les unités de mesure de la température les plus utilisées

Kelvin (K)	**T(K) = T (°C) + 273.15**
Fahrenheit (F)	**T(F) = 9/5 T (°C) + 32** **T(F) = 9/5 T(K) - 255.38**
Rankine (R)	**T(R) = 9/5 T (°C) + 491.67** **T(R) = 9/5 T(K)**

Tableau (I-2) : Quelques unités et valeurs numériques utilisés en thermodynamique

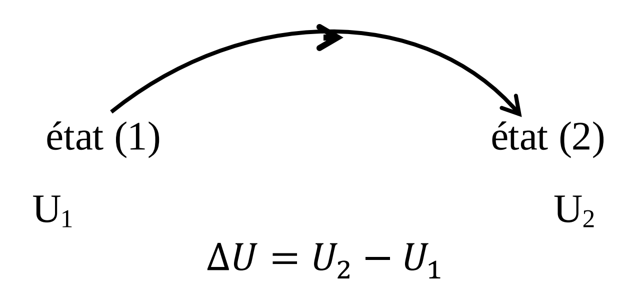
	Système MKSA	Autres unités
Pression **P= F/S**	**Pascal** **Pa= N.m^{-2}**	**atmosphere (atm), bar, mmHg** **1 atm = 1.01325.10^{5} Pa** **1 bar = 1.01325 Pa** **1atm= 760 mmHg**
Travail mécanique **dW= F.dx**	**Joule** **J= N.m**	**calorie (cal)** **1cal= 4.185 J**
Chaleur Q	**Joule**	**calorie**

CHAPITRE II

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

II-1) L'énergie interne U

Tout système est caractérisé par une énergie interne notée « U », constituée de l'ensemble de toutes les énergies stockées dans la matière sous ses différentes formes. (∑Energies cinétiques+ ∑ Energies potentiels). Il est pratiquement impossible de déterminer la valeur de U, mais nous pouvons calculer sa variation au cours d'une transformation :



$$\Delta U = U_2 - U_1$$

1) **L'énergie interne** est une grandeur extensive, elle est souvent exprimée en Joule.

2) **L'énergie interne** est une fonction d'état.

3) Par convention : $\Delta U > 0 => U\ diminue$ et l'énergie est fournie au système.

$\Delta U < 0 => U\ augmente$ et l'énergie est cédée par le système.

II-2) Enoncée du premier principe de la thermodynamique :

Le 1^{er}principe de la thermodynamique peut prendre plusieurs formes :

1) « L'énergie se conserve, elle ne peut être ni crée ni détruite » (le premier principe est le principe de la conservation de l'énergie).
2) « L'énergie d'un système isolé est constante ».
3) « Au cours d'une transformation d'un système, la variation de l'énergie totale (ΔE_T) est égale à la somme de toutes les quantités d'énergies échangées avec le milieu extérieur :

$$\boldsymbol{\Delta E_T = Q + W} \quad \textit{(II-1)}$$

$$\Delta(E_C + E_P + U) = Q + W$$

$$\Delta E_C + \Delta E_P + \Delta U = Q + W \quad \textit{(II-2)}$$

Généralement, pour les transformations thermodynamiques : $E_C = cste$ et $E_P = cste$ d'où :

$$\boldsymbol{\Delta U = Q + W} \quad \textit{(II-3)}$$

Donc, pour un système isolé : $\mathbf{\Delta U = 0}$ (U reste constante).

II-3) Applications du premier principe aux gaz parfaits

II-3-1) Energie interne d'un gaz parfait

Un gaz parfait obéit à la loi de **Joule** : L'énergie interne dépend uniquement de la température ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant. Si C_V est constante:

$$\Delta U = Q_V = nC_V\Delta T \quad \textit{(II-4)} \quad 1^{ère} \text{ loi de Joule}$$

$$C_V = \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_{V=cste} \quad \textit{(II-5)}$$

II-3-2) La fonction enthalpie H

On définit une fonction d'état appelée « enthalpie » notée « H » tel que :

$$H = U + PV \quad \textit{(II-6)}$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température ; sa variation est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

$$\Delta H = Q_P \quad \text{si } C_p = cste:$$

$$\Delta H = Q_P = nC_P\Delta T \quad \textit{(II-7)} \quad 2^{ème} \text{ loi de Joule}$$

$$C_P = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_{P=cste} \quad \textit{(II-8)}$$

- ✓ $\Delta H < 0$: la transformation est exothermique.
- ✓ $\Delta H > 0$: la transformation est endothermique.
- ✓ $\Delta H = 0$: la transformation est athermique.

Relation entre ΔH et ΔU : (**Relation entre Q_P et Q_V**).

Soit un système se transformant d'un état initial (1) vers un état final (2) :

$$\Delta H = H_2 - 1 \quad \text{et} \quad H = U + PV \quad \text{d'où :}$$

$$\Delta H = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$\Delta H = (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \iff Q_P = Q_V + \Delta(PV) \quad \textit{(II-9)}$$

- Pour $P = cste$:

$$\boldsymbol{Q_P = Q_V + P(V_2 - V_1) =>}$$

$$\boxed{\boldsymbol{Q_P = Q_V + P\Delta V \;<=>\; \Delta H = \Delta U + P\Delta V}} \quad \textbf{(II-10)}$$

- Pour $V = cste$:

$$\boxed{\boldsymbol{Q_P = Q_V + V\Delta P \;<=>\; \Delta H = \Delta U + V\Delta P}} \quad \textbf{(II-11)}$$

II-3-3) Applications aux transformations thermomécaniques

Soit un système effectuant une transformation réversible d'un état initial (1) vers un état final (2). Appliquons le premier principe aux différentes transformations

II-3-3-1) Transformation isochore :($V = cste$)

Dans ce cas : $\boxed{\boldsymbol{W = 0}}$ et $\boxed{\boldsymbol{\Delta U = Q_V}}$

$$si\;\; C_V = cste: \quad \boldsymbol{\Delta U = Q_V = nC_V(T_2 - T_1)} \text{ et}$$

$$\Delta H = \Delta U + V(P_2 - P_1) \;=\; \Delta U + V(\frac{nRT_2}{V} - \frac{nRT_1}{V})$$

$$\Delta H = \Delta U - nR(T_2 - T_1)$$

Or: $R = C_P - C_V$ d'où:

$$\Delta H = nC_V(T_2 - T_1) + (C_P - C_V)(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = n(T_2 - T_1)(\cancel{C_V} + C_P - \cancel{C_V}) = nC_P(T_2 - T_1)$$

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta H = Q_P = nC_P\,(T_2 - T_1)}} \text{ (2ère loi de Joule)}$$

II-3-3-2) Transformation isobare :($P = cste$)

On a : $\boxed{\boldsymbol{\Delta U = Q_P + W}}$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV \Longrightarrow \boldsymbol{W = -P(V_2 - V_1)} \quad \text{(éqt (I-13))}$$

D'une autre part : $\Delta U = nC_P(T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$

$$\Delta U = +nC_P(T_2 - T_1) - P(\frac{nRT_2}{P} - \frac{nRT_1}{P})$$

$$\Delta U = nC_P(T_2 - T_1) - nR(T_2 - T_1)$$

$$\Delta U = -n(C_P - C_V)(T_2 - T_1) + nC_P(T_2 - T_1)$$

$$\boldsymbol{\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = Q_V}$$ (1ère loi de Joule)

II-3-3-3) Transformation isotherme :$(T = cste)$

Dans ce cas : $\boldsymbol{\Delta U = 0 \;;\; \Delta H = 0}$

Or : $Q + W = \Delta U = 0 \Longrightarrow \boldsymbol{Q = -W}$

Pour une transformation isotherme, le travail est exprimé par l'équation (I-15) :

$$\boldsymbol{W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{d'où :} \quad \boldsymbol{Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \textit{(II-12)}$$

II-3-3-4) Transformation adiabatique :$(Q = 0)$

Rappelons qu'une transformation adiabatique obéit à la loi de Laplace :

$$\boldsymbol{PV^\gamma = cste} \quad \textit{(II-13)} \quad \textbf{avec} \quad \boldsymbol{\gamma = \frac{C_P}{C_V}} \quad \textit{(II-14)}$$

Démontrons cette relation :

- $\Delta U = W + Q \Longrightarrow dU = dW$

  $dU = dW = nC_V dT = -PdV \Longrightarrow \boxed{nC_V dT + PdV = 0} \longrightarrow (1)$

- Pour un gaz parfait :

$$PV = nRT \;;\quad d(PV) = nRdT$$

$$dPV + PdV = nRdT \Longrightarrow \boxed{dT = \frac{VdP + PdV}{nR}} \longrightarrow (2)$$

On remplace (2) dans (1) et on multiplie par R :

$$\mathrm{n}C_V \left(\frac{VdP + PdV}{nR}\right) + PdV = 0 \rightarrow$$

$$C_V \,.\mathrm{VdP} + C_V PdV + RPdV = 0 \rightarrow C_V.\mathrm{V.dP} + \mathrm{PdV}(C_V + \mathrm{R}) = 0$$

$$C_V VdP + C_P PdV = 0 \rightarrow C_V \frac{VdP}{PV} + C_P \frac{PdV}{PV} = 0$$

$$C_P \frac{dV}{V} + C_V \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow \frac{C_P}{C_V}\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

on pose : $C_P/C_V = \gamma \quad d'$où: $\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \rightarrow$

$$\gamma \int \frac{dV}{V} + \int \frac{dP}{P} = cste \Rightarrow$$

$$\gamma \log V + \log P = cte \Rightarrow \log V^{\gamma} + \log P = cte \Rightarrow \log P.V^{\gamma} = cste \Rightarrow$$

$$\boldsymbol{PV^{\gamma} = cste}$$

En combinant l'équation du gaz parfait avec l'équation de Laplace on aura :

$$\boldsymbol{TV^{\gamma-1} = cste} \quad \textit{(II-15)} \qquad \boldsymbol{T^{\gamma}.P^{1-\gamma} = cste} \quad \textit{(II-16)}$$

$$\boldsymbol{TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = cste} \quad \textit{(II-17)}$$

- **<u>Pour le bilan énergétique :</u>**

$\Delta U = Q \ + W <=> \boldsymbol{\Delta U = W = nC_V(T_2 - T_1)}$ si : $C_V = cste.$

Aussi, W peut être calculé comme suit :

$$W = nC_V\left(\frac{P_2V_2}{nR} - \frac{P_1V_1}{nR}\right) = \frac{C_V}{R}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$W = \frac{C_V}{C_P - C_V}(P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\frac{C_P}{C_V} - 1}$$

$$\boldsymbol{W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}} \quad (\boldsymbol{II - 18})$$

- Pour ΔH on a :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$

$$\Delta H = nC_V(T_2 - T_1) + (nRT_2 - nRT_1)$$

$$\boldsymbol{\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)} \quad \text{(2ème loi de Joule)}$$

Remarques :

1) Toutes ces équations sont valables pour les systèmes fermés.
2) $C_P = \frac{5}{2}R$ et $C_V = \frac{3}{2}R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz monoatomique.
   $C_P = \frac{7}{2}R$ et $C_V = \frac{5}{2}R$ lorsqu'il s'agit d'un gaz diatomique.
3) Les gaz réels monoatomiques sont assimilables aux gaz parfaits.

II-4) Application aux réactions chimiques

II-4-1) Chaleur de réaction

Considérons un système fermé, siège d'une réaction chimique supposée totale :

$$aA + Bb \longrightarrow cC + dD$$

À volume constant, la chaleur de cette réaction est égale à l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur :

V = cste $\quad \boldsymbol{Q_V = \Delta U_R}$ ***(II-19)***

De même : à P = cste : la chaleur de cette réaction est l'énergie calorifique échangée avec le milieu extérieur :

P = cste $\quad \boldsymbol{Q_P = \Delta H_R}$ ***(II-20)***

Généralement, les réactions chimiques sont réalisées à P=cste et la chaleur de réaction $\boldsymbol{\Delta H_R}$ est encore appelée : ***Enthalpie de réaction.***

- Si : $\Delta H_R < 0$ ➔ la réaction est **exothermique.**
- Si : $\Delta H_R > 0$ ➔ la réaction est **endothermique.**

Pour pouvoir comparer entre les chaleurs des différentes réactions, il est nécessaire de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées. On définit alors ***l'enthalpie standard de réaction*** $\boldsymbol{\Delta H_R^\circ}$ pour chaque réaction qui présente la variation d'enthalpie accompagnant la réaction dans les ***conditions standards***.

Rappelons que l'état standard correspond à l'état physique dans lequel le réactif ou le produit est à l'état le plus stable, sous une pression de 1 atm et à la température envisagée T (généralement, $T_{standard}$ = 25°C).

Exemple : $CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ} CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{(l)}$

- Dans les conditions standards : P = 1atm, T = 25°C :

  ΔH_R° = -890 kJ.mol^{-1} ➔ la réaction est endothermique.

Relation entre $Q_P$et Q_V

A P = cste **:** $\boldsymbol{Q_P = Q_V + P(V_f - V_i)}$

Pour les gaz parfaits : $PV = nRT$ donc : $Q_P = Q_V + P(\frac{n_f RT}{P} + \frac{n_i RT}{P})$

$$\Rightarrow \boxed{\boldsymbol{Q_P = Q_V + RT(n_f - n_i) <=> Q_P = Q_V + \Delta nRT}} \quad \textbf{\textit{(II-21)}}$$

Ou encore $\boxed{\boldsymbol{\Delta H = \Delta U + \Delta nRT}}$ avec : $\boldsymbol{\Delta n = \sum n_f - \sum n_i}$

n_f et n_i représentent respectivement le nombre de moles final et le nombre de moles initiale.

Exemple : $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta H°_{298} = Q_P = -67.6\ kcal$

Calculons la chaleur de cette réaction à V= cste: $Q_V = \Delta U$

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

$$\Delta n = \sum n_f - \sum n_i = -0.5$$

D'où : $\boxed{Q_V = -67.3\ kcal = \Delta U}$

NB :

1) Si la transformation s'effectue sans variation de nombre de mole ($\Delta n = 0$) : $\boldsymbol{Q_P = Q_V}$.
2) La relation $Q_P = Q_V + \Delta nRT$ est toujours applicable même si certains produits ou réactifs sont solides ou liquides ; Δn représentant la variation du nombre de moles gazeux.
3) Dans le cas d'une transformation faisant intervenir une autre forme de travail $\boldsymbol{W'}$; exemple le travail mécanique d'une pile, si on opère à $V = constante$: $\boldsymbol{\Delta U}$ **n'est plus égale à $\boldsymbol{Q_V}$ mais** $\boldsymbol{\Delta U = Q_V + W'}$

II-4-2) Loi de Hess

La chaleur d'une réaction peut être mesurée expérimentalement (par ***calorimétrie*** ($TPN^{\circ} =$ 02)). Cependant, cela n'est toujours pas possible. À V = cste ou à P = cste, la quantité de chaleur ne dépend pas du chemin suivi, elle dépend uniquement de l'état initial et l'état final :

Cette propriété permet le calcul de $Q_P$ou Q_V mise en jeu lorsqu'il n'est pas possible de la déterminer directement.

Exemple: $C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_1} CO_{(g)}$ …… (1)

La détermination de ΔH_1 n'est pas possible expérimentalement car la $R^n(1)$ est directement suivie par la $R^n(2)$ dont on connait son enthalpie ΔH_2:

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_2} CO_{2(g)} \ldots..(2)$$

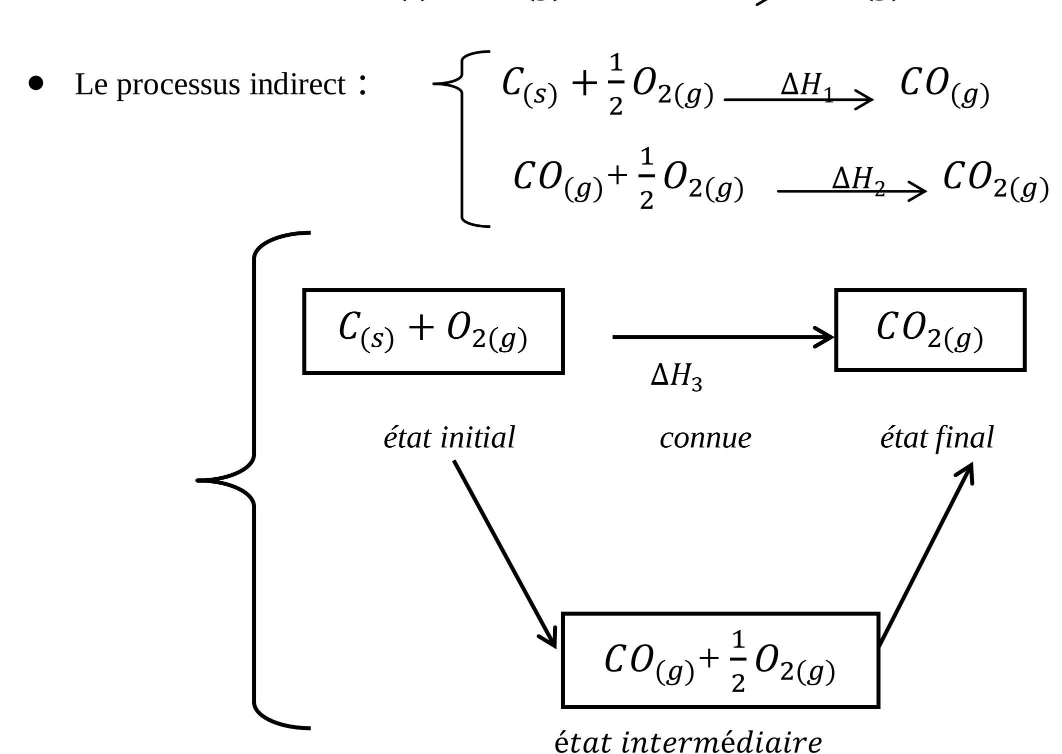
$$\Delta H_2 = -67{,}64\ kcal.mol^{-1}$$

On remarque que : $R^n(1)$ + $R^n(2)$ ➔ $C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_3} CO_{2(g)} \ldots(3)$

ΔH_3 est connue = $-94{,}05\ kcal.mol^{-1}$

Ainsi, On constate que pour réaliser la réaction (3), on peut imaginer **02 processus** :

- Le processus direct: $C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_3} CO_{2(g)}$
- Le processus indirect : $\begin{cases} C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_1} CO_{(g)} \\ CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_2} CO_{2(g)} \end{cases}$



L'enthalpie est une fonction d'état donc :

$$\boldsymbol{\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad ➔ \quad \Delta H_1 = \Delta H_3 - \Delta H_2}$$

La valeur de ΔH_R d'une R^n est la même quel que soit le chemin suivi. Elle est égale à la somme des ΔH caractéristiques de chaque étape. Ce résultat est la conséquence d'un principe appelé : « *Loi de Hess* ».

$$\boldsymbol{\Delta H_R = \sum \Delta H_i} \quad \textbf{\textit{(II-22)}}$$

II-4-3) Enthalpie standard de formation ΔH_f°

Par définition, l'enthalpie de formation d'un composé ΔH_f est la variation d'enthalpie qui correspond à la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants (corps simples). Dans les conditions standards, on définit « l'enthalpie standard de formation »ΔH_f° qui correspond à la l'enthalpie de la synthèse d'une mole du composé à partir des corps simples, pris à l'état standard.

Exemple 01: $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ} H_2O_{(g)}$

$$\Delta H_f^\circ = -57{,}80\ kcal.mol^{-1}$$

Exemple 02: $C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ} CO_{2(g)}$

$$\Delta H_f^\circ = -94{,}05\ kcal.mol^{-1}$$

Exemple 03: $Na_{(s)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ} NaCl_{(s)}$

$$\Delta H_f^\circ = -98{,}23\ kcal.mol^{-1}$$

Remarque:

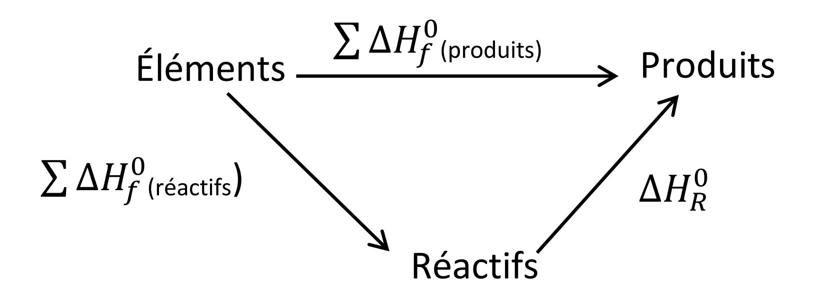
Pour un corps simple: $\Delta H_f^\circ = 0$

$\Delta H_f^\circ(O_2) = 0,\ \Delta H_f^\circ(Cl_2) = 0,\ \Delta H_f^\circ(C) = 0, \Delta H_f^\circ(N_2) = 0,\ etc$

II-4-4) Détermination de la chaleur de réaction (ΔH_R^0) à partir de ΔH_f^0

Dans une réaction chimique, pour obtenir les produits on peut imaginer deux processus :

1) Formation des produits à partir des éléments (corps simples) : c'est le processus direct ;
2) formation des réactifs à partir des éléments puis transformation des réactifs aux produits.



D'après HESS : $\sum \Delta H_f^0$ (produits) $= \sum \Delta H_f^0$ (réactifs) $+ \Delta H_R^0$ d'où :

$$\boldsymbol{\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{(produits)} - \sum \Delta H_f^0 \text{(réactifs)}} \quad \textit{(II-23)}$$

- **ΔH_f^0 étant pour une mole, il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques qui interviennent dans la réaction**.

Exemple : $C_2H_4\,_{(g)} + 3O_2\,_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^0} 2CO_2\,_{(g)} + 2H_2O\,_{(g)}$

$$\Delta H_R^0 = 2\Delta H_f^0(CO_2)_g + 2\Delta H_f^0(H_2O)_g - \Delta H_f^0(C_2H_4)_g - \cancel{3\Delta H_f^0(O_2)_g} \rightarrow 0$$

Données : $\Delta H_f°(H_2O_{(g)})$ = - 241,8 kJ. mol^{-1} ; $\Delta H_f°(CO_{2(g)})$ = - 393,5 kJ. mol^{-1} ;

$\Delta H_f°(C_2H_4)_g$ = - 52.4 kJ. mol^{-1}

AN: $\Delta H_R^0 = \Delta H_{298}^0$ = -1218.2 kJ

NB : à $T = 298K$, on note ΔH_{298}^0 , à $T = 300K$, on note ΔH_{300}^0 etc…

II-4-5) Calcul des chaleurs de réaction à différentes températures (Relation de Kirchhoff)

Soit la réaction chimique suivante effectuée à P= cste à une température T :

$$aA + bB \xrightarrow{\Delta H_T ?} cC + dD$$

Supposons qu'on connaît la chaleur de cette réaction $\Delta H_{T_0}^°$ à une température T_0. Pour déterminer ΔH_T on peut imaginer 2 processus :

- Le processus direct : la réaction est effectuée à la température T.
- Le processus indirect :
  1. On fait passer la température des réactifs de T à T_0.
  2. On effectue la réaction à T_0.
  3. On fait passer la température des produits de T_0 à T.

$$\begin{array}{lccccl} T: & aA + bB & \xrightarrow{\Delta H_T} & cC + dD & & T \\ & \downarrow \Delta H_1 & & \uparrow \Delta H_2 & & \\ T_0: & aA + bB & \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_{T_0}} & cC + dD & & T_0 \end{array}$$

D'après Hess : $\boldsymbol{\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H^{\circ}_{T_0} + \Delta H_2}$.

Or : $\Delta H_1 = \int_T^{T_0} aC_p(A)\, dT + \int_T^{T_0} bC_p(B)\, dT$

$\Delta H_2 = \int_{T_0}^{T} cC_p(C)\, dT + \int_{T_0}^{T} dC_p(D)\, dT.$

$$\Rightarrow \boldsymbol{\Delta H_T = \underbrace{\int_{T_0}^{T}[c.C_p(C) + d.C_p(D)]}_{\sum nC_p(produits)} dT - \underbrace{\int_{T_0}^{T}[a.C_p(A) + b.C_p(B)]}_{\sum nC_p(réactifs)} dT + \Delta H_{T_0}}$$

On pose : $\boldsymbol{\sum nC_p(produits) - \sum nC_p(réactifs) = \Delta nC_p}$

$$\boldsymbol{\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta nC_p\, dT}$$

***(II-24)* 1ére relation de Kirchhoff**

Si : $\boldsymbol{\Delta nC_p = cste}$:

$$\boldsymbol{\Delta H_T = \Delta H^{\circ}_{T_0} + \Delta nC_p(T - T_0)}$$

(II-25)

❖ Si la réaction est effectuée à volume constant :

$$\boldsymbol{\Delta U_T = \Delta U^{\circ}_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \Delta nC_V\, dT}$$

***(II-26)* 2éme relation de Kirchhoff**

Exemple : $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_{900}} C_2H_6(g)$

Calculons ΔH_{900} sachant qu'on connaît $\boldsymbol{\Delta H^{\circ}_{298}}$ **:**

$$\Delta H_{900} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{398} \Delta n C_p \, dT$$

$$\Delta H_{900} = \Delta H^{\circ}_{298} + \int_{298}^{398} \left[[C_p(C_2H_6)_g] - [C_p(C_2H_4)_g + C_p(H_2)_g] \right] dT$$

$$\Delta H_{900} = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta n C_p (900 - 298)$$

Données : $\Delta H^{\circ}_{298} = -137.2$ k J.mol^{-1} ; Cp ($C_2H_{6(g)}$) = 52.5 J.mol^{-1}.K^{-1} ;

Cp ($C_2H_{4(g)}$) = 42.9 J.mol^{-1}.K^{-1} ; Cp ($H_{2(g)}$) = 28.8 J.mol^{-1}.K^{-1}

AN: ΔH_{900}= -148.76 k J.mol^{-1}

Attention !

La relation de Kirchhoff est applicable uniquement dans le cas où il n'y a pas changement de l'état physique des réactifs et produits. Dans le cas d'un changement de phase, il faut tenir compte de l'enthalpie de changement.

II-4-6) Energie de liaison

a) Energie d'une liaison covalente

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée au cours de la formation de cette liaison covalente entre deux atomes supposés libres à l'état gazeux.

$$A^{\cdot}_{(g)} + B^{\cdot}_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{A-B}} (A-B)_g \ldots\ldots (1)$$

$\boldsymbol{\Delta H_{A-B}}$ = l'énergie de la liaison covalente (A-B), elle correspond à la variation d'enthalpie nécessaire pour réaliser la $R^n(1)$.

De même, on définit l'énergie de dissociation qui correspond à l'énergie pour rompre une liaison covalente. Elle est égale en valeur absolue à l'énergie nécessaire de liaison mais de sens opposé.

$$(A-B)_g \xrightarrow{\varepsilon_{(A-B)}} A_{(g)} + B_{(g)}$$

$$\boxed{\varepsilon_{(A-B)} = -\Delta H_{AB}} \quad \textit{(II-27)}$$

NB : $\Delta \boldsymbol{H}_{A-B} < 0$ **et** $\boldsymbol{\varepsilon}_{(A-B)} > 0$

Distinction entre ΔH_f° et l'énergie de liaison covalente

Exemple :

$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_f^\circ} HCl_{(g)}$$

$$\Delta H_f^\circ = -22.05\ kcal.mol^{-1}$$

L'enthalpie de formation $\boldsymbol{\Delta H_f^\circ}$ correspond à l'énergie de la formation de HCl à partir de ses constituants simples à l'état moléculaire $H_2\ et\ Cl_2$. (Synthèse).

$$H_{(g)} + Cl_{(g)} \xrightarrow{\Delta H_{H-Cl}} HCl_{(g)} \qquad \Delta H^\circ{}_{H-Cl} = -103\ kcal.mol^{-1}$$

$$\varepsilon_{H-Cl} = +103\ kcal.mol^{-1}$$

L'énergie de liaison $\boldsymbol{\Delta H_{H-Cl}}$ correspond à la formation de HCl à partir de ses constituants à l'état atomique gazeux : $H_{(g)}$et $Cl_{(g)}$.

b) Calculs des énergies de liaison

Exemple 1 :

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H_R^\circ = 2\Delta H_f^\circ} 2HCl_{(g)}$$

ΔH_1 : $H_{2(g)} \rightarrow 2H_{(g)}$; ΔH_2 : $Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$; ΔH_3 : $2H_{(g)} + 2Cl_{(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_1 = \varepsilon^\circ_{(H-H)},\ \ \Delta H_2 = \varepsilon^\circ_{(Cl-Cl)},\ \ \Delta H_3 = 2\Delta H^\circ_{(H-Cl)}$$

$$2\Delta H_f^\circ = \varepsilon^\circ_{(H-H)} + \varepsilon^\circ_{(Cl-Cl)} + 2\Delta H^\circ_{(H-Cl)} = \varepsilon^\circ_{(H-H)} + \varepsilon^\circ_{(Cl-Cl)} - 2\varepsilon^\circ_{(H-Cl)}$$

d'où, on conclue que :

$$\Delta H_R^\circ = \sum n\varepsilon^\circ(réactifs) - \sum n\varepsilon^\circ(produits) \qquad \textbf{(II-28)}$$

Ou

$$\Delta H_R^\circ = \sum n\Delta H^\circ_{liaison(p)} - \sum n\Delta H^\circ_{liaison(R)} \qquad \textbf{(II-29)}$$

$\varepsilon^{\circ}_{(H-H)} = -\Delta H^{\circ}_{(H-H)}$ = 436 kJ. mol^{-1} ; $\varepsilon^{\circ}_{(Cl-Cl)} = -\Delta H^{\circ}_{(Cl-Cl)}$ =242 kJ. mol^{-1} ;

$\varepsilon^{\circ}_{(H-Cl)} = -\Delta H^{\circ}_{(H-Cl)}$ = 431 kJ. mol^{-1}

On retrouve que : $\Delta H^{\circ}_{R} = 2\Delta H^{\circ}_{f} = -44.10\ kcal.mol^{-1}$

<u>Exemple</u> 2: $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_{R}} C_2H_{6(g)}$

$$H-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}=\overset{\substack{H\\|}}{C}-H + H-H \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_{R}} H-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}-\underset{\substack{|\\H}}{\overset{\substack{H\\|}}{C}}-H$$

$$\Delta H^{\circ}_{R} = \sum n\Delta H^{\circ}_{liaison(p)} - \sum n\Delta H^{\circ}_{liaison(R)}$$

$$\sum n\Delta H^{\circ}_{(p)} = \Delta H^{\circ}_{(C-C)} + 6\Delta H^{\circ}_{(C-H)}$$

$$\sum n\Delta H^{\circ}_{(R)} = \Delta H^{\circ}_{(C=C)} + 4\Delta H^{\circ}_{(C-H)} + \Delta H^{\circ}_{(H-H)}$$

<u>Données :</u>

$\Delta H^{\circ}_{(C-C)}$= -263.3 kJ. mol^{-1} ; $\Delta H^{\circ}_{(C=C)}$ = -611.8 kJ. mol^{-1} ; $\Delta H^{\circ}_{(C-H)}$= -413.8 kJ. mol^{-1} ;

$\Delta H^{\circ}_{(H-H)}$ = -436 kJ. mol^{-1}

<u>AN</u> : ΔH°_{R}= -43.1 kJ. mol^{-1}

<u>III-4-7) Energie réticulaire d'un cristal</u>

Dans le cas des composés ioniques par exemple NaCl, on définit <u>l'énergie réticulaire du cristal</u> « E_R ». Par définition l'énergie réticulaire d'un cristal (structure ordonnée) est l'énergie nécessaire pour la formation d'une mole du cristal à partir de ses ions supposés à l'état gazeux.

$$A^{+}_{(g)} + B^{+}_{(g)} \xrightarrow{E_R} A-B_{(s)}$$

Exemple : Calcul de l'énergie réticulaire de NaCl

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^\circ_R = E^\circ_R} NaCl_{(s)}$$

$\Delta H_1 \downarrow$ $\downarrow \Delta H_3$

$Na_{(g)}$ $Cl_{(g)}$

$\Delta H_2 \downarrow$ $\downarrow \Delta H_4$ $\Delta H^\circ_{f(NaCl)s}$

$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)}$

$\Delta H_1 = -\Delta H^\circ_{Na \rightarrow Na^+}$ ($\Delta H^\circ_{Na \rightarrow Na^+}$ = Energie d'ionisation de Na)

$\Delta H_2 = -\Delta H^\circ_{sub}(Na)s$

$\Delta H_3 = -\ \Delta H^\circ_{Cl \rightarrow Cl^-}$ ($-\ \Delta H^\circ_{Cl \rightarrow Cl^-}$= Energie d'ionisation de Cl)

$$\Delta H_4 = +\frac{1}{2}\Delta H^\circ(Cl - Cl) = -\frac{1}{2}\varepsilon^\circ(Cl - Cl)$$

$$E^\circ_R = -\Delta H^\circ_{(Na \rightarrow Na^+)} - \Delta H^\circ_{sub}(Na) - \Delta H^\circ_{Cl \rightarrow Cl^-} + \Delta H^\circ_{Cl-Cl} + \Delta H^\circ_{f(NaCl)}$$

$\Delta H^\circ_{(Na \rightarrow Na^+)}$ = 496 kJ.mol^{-1} ; $\Delta H^\circ_{sub}(Na)$= 108 kJ.mol^{-1} ;

$\Delta H^\circ_{Cl \rightarrow Cl^-}$= - 350 kJ.mol^{-1} ; ΔH°_{Cl-Cl}= -243kJ.mol^{-1}

$\Delta H^\circ_{f(NaCl)}$ = - 411 kJ.mol^{-1}

AN : $E^\circ_R = -787$ kJ.mol^{-1}

CHAPITRE III

DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique qui est un principe de conservation ne permet pas de connaître le sens d'évolution de la transformation, il permet uniquement de déterminer ΔUet ΔH.

Exemple : contact d'un corps chaud et un corps froid : la chaleur passe du corps chaud au corps froid jusqu'à équilibre thermique. La transformation inverse n'a jamais lieu spontanément, or le premier principe n'interdit pas cette transformation, il exige seulement la conservation de l'énergie.

En chimie, il est important de connaître le sens d'évolution de la réaction, ainsi on fait appel au 2ème principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution basé sur la notion **d'entropie**.

III-1) La fonction entropie

III-1-1) Définition thermodynamique

Considérons un système fermé qui se transforme d'un état initial (A) vers un état final (B) en échangeant la chaleur avec le milieu externe à la température T. On définit une nouvelle fonction d'état appelé « **Entropie** » notée **S** dont la variation $\Delta S = S_B - S_A$ est donnée par les expressions suivantes :

a) **Pour une transformation réversible** :

$$\Delta S_{syst} = S_B - S_A = \int \frac{dQ_{rév}}{T} \qquad \textit{(III-1)}$$

b) **Pour une transformation irréversible** :

$$\Delta S_{syst} > \int_A^B \frac{dQ_{irré}}{T} \rightarrow \text{ terme d'échange } \Delta Se$$

Cette inégalité est dite inégalité de Clausius

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_i + \int_{état(A)}^{état(B)} \frac{dQ_{irré}}{T} \qquad \textit{(III-2)}$$

Avec :

ΔS_i = ***entropie créée = terme de source*** il est dû à l'irréversibilitée.

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_i + \Delta Se \qquad \textit{(III-3)}$$

Pour déterminer la valeur de ΔS_{syst} au cours d'une transformation irréversible on imagine que le système se transforme d'une manière, réversible en l'amenant du même état initial ou même état final (S et une fonction d'état). ΔS ne dépend pas du chemin et de la manière dont se déroule la transformation la valeur de ΔS dépend des états initial et final.

$$\Delta \boldsymbol{S}_{syst} = \int \frac{dQ_{rév}}{T} = \Delta \boldsymbol{S}_{i} + \int \frac{dQ_{irré}}{T} \quad \textit{(III-4)}$$

Remarques :

1) S est une grandeur extensive, elle est exprimée en $J.K^{-1}$.
2) T est la température d'échange, elle est égale à la température du système uniquement pour les transformations réversibles.
3) Pour une transformation **adiabatique**: $\Delta \boldsymbol{S} = \boldsymbol{0}.$
4) Pour une transformation **isotherme** ΔS est donnée quelque-soit la transformation (réversible ou irréversible) par la relation:

$$\Delta \boldsymbol{S} = \frac{Q_{rèv}}{T} \quad \textit{(III-5)}$$

III-1-2) signification physique de l'entropie

La notion d'entropie est liée aux possibilités de mouvements existants à l'échelle microscopique (mouvements de vibration, de rotation et translation).

L'entropie constitue en quelque sorte une mesure du **désordre régnant à l'échelle moléculaire.**

L'entropie = désordre

La variation d'entropie, au cours d'une transformation, caractérise l'ordre perdu ou gagné lors de cette transformation :

- Si $\Delta S > 0$ ➔ augmentation du désordre à l'échelle microscopique.
- Si $\Delta S < 0$ ➔ l'ordre augmente à l'échelle microscopique.

III-2) Enoncé du 2ème principe

Le 2ème principe de la thermodynamique dans sa formulation la plus générale affirme que : qu'au cours d'une transformation d'un système, l'entropie totale ne peut diminuer :

$$\Delta \boldsymbol{S}_{tot} = \Delta \boldsymbol{S}_{syst} + \Delta \boldsymbol{S}_{ext} \geq \boldsymbol{0} \quad \textit{(III-6)}$$

- $\Delta S_{tot} = 0$ $(\Delta S_{syst} = -\Delta S_{ext})$ *pour une transformation réversible.*
- $\Delta S_{tot} > 0$ $(\Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0)$ *pour une transformation irréversible.*

Ainsi, on conclue que:

- **Si l'entropie totale augmente, la transformation est irréversible**
- **Si l'entropie totale reste constante, la transformation est réversible.**
- **Si l'entropie diminue, la transformation est impossible.**

Exemple : Considérons 2 moles d'azote qu'on détend de 200 bars à 25°C.

Calculons ΔS du système, de l'extérieur et de l'univers lorsque la transformation est effectuée selon un processus réversible et irréversible.

1) Transformation réversible :

$$T = cste : \Delta S_{syst} = \frac{Q_{rèv}}{T}$$

$$Q_{rév} = -W = nRT \ln\frac{V_2}{V_1} = nRT \ln\frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S_{syst} = nR \ln\frac{P_1}{P_2} \text{ et } \Delta S_{ext} = -\Delta S_{syst}$$

AN : $\Delta S_{syst} = 88.10\ J.K^{-1}$ et $\Delta S_{ext} = -\ 88.10\ J.K^{-1}$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = \mathbf{0}$$

2) Transformation irréversible :

- Pour calculer ΔS_{syst} , on imagine un processus réversible amenant le système du même état initial ou même état final d'où :

$$\Delta S_{syst} = \Delta S_i + \int_{état(1)}^{état(2)} \frac{dQ_{irré}}{T} = \int_{état(A)}^{état(B)} \frac{dQ_{rév}}{T}$$

$T = cste :\ \Delta S_{syst} = \frac{Q_{rèv}}{T} = nR \ln\frac{P_1}{P_2}$ **AN :** $\Delta S_{syst} = 88.10\ J.K^{-1}$

- Calculons ΔS_{ext} :

$$\Delta S_{ext} = \int_{état(1)}^{état(2)} \frac{-dQ_{irré}}{T} \qquad (Q_{syst} = -\ Q_{ext})$$

$T = cste :\ \Delta S_{ext} = \frac{-Q_{irré}}{T}$ ***et*** $Q_{irré} = -W_{irré}$

$$\boldsymbol{W_{irré}} = -P_{ext}\ (V_2 - V_1) = -P_2\,(V_2 - V_1) = -P_2\,(\ \frac{nRT_2}{P_2} - \frac{nRT_1}{P_1})$$

D'où : $Q_{irré} = nRT\ (1- \frac{1}{P_1})$ et $\Delta \boldsymbol{S_{ext}} = \boldsymbol{nR}\ \mathbf{(1-}\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{P_1}}\mathbf{)}$

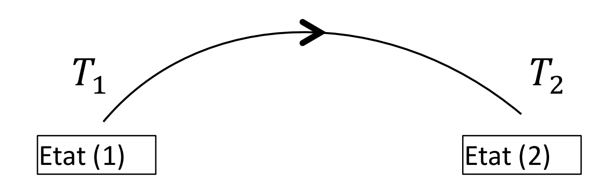
$$\Delta \boldsymbol{S_{ext}} = \boldsymbol{nR}(\frac{\boldsymbol{P_1}-\mathbf{1}}{\boldsymbol{P_1}})$$

<u>AN</u> : $\Delta \mathbf{S_{ext}}$= **-**16.54 J.K^{-1}

$\Delta \mathbf{S_{univ}} = \Delta \mathbf{S_{tot}} = \Delta \mathbf{S_{syst}} + \Delta \mathbf{S_{ext}} =$ 71.65 J.K^{-1} >0

<u>III-3) Variation de l'entropie avec la température</u>

Soit un système fermé qui se transforme d'une manière réversible isobare où la température varie de T_1 à T_2 .



$$\Delta S_{syst} = \int_{état(A)}^{état(B)} \frac{dQ_{rév}}{T}$$

Or : $dQ_{rév} = nC_P dT$ (Cp = la capacité calorifique molaire), donc :

$$\boldsymbol{\Delta S_{syst} = \int_{T_1}^{T_2} nC_P \frac{dT}{T}} \qquad \textbf{\textit{(III-7)}}$$

S'il s'agit de de la capacité calorifique massique :

$$\boldsymbol{\Delta S_{syst} = \int_{T_1}^{T_2} mc_P \frac{dT}{T}} \qquad \textbf{\textit{(III-8)}}$$

Si : $C_p \neq f(T)$:

$$\boldsymbol{\Delta S_{syst} = nC_P ln\frac{T_2}{T_1} \quad ou \quad \Delta S_{syst} = mc_P ln\frac{T_2}{T_1}} \qquad \textbf{\textit{(III-9)}}$$

- Si : la transformation est isochore :

$$dQ_{rév} = (n\ ou\ m)C_V dT \quad \text{D'où :}$$

$$\boldsymbol{\Delta S_{syst} = nC_V ln\frac{T_2}{T_1} \quad ou \quad \Delta S_{syst} = mc_V ln\frac{T_2}{T_1}} \qquad \textbf{\textit{(III-10)}}$$

III-4) Variation de l'entropie pour les changements de phase

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique : vaporisation, fusion, sublimation ; ΔS est donnée par :

$$\Delta S = n(ou\ m)\frac{\Delta H_{changement}}{T_{changement}} \quad (III\text{-}11)$$

- ✓ Vaporisation : $\Delta S_{vap} = n\ (ou\ m)\frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}}$
- ✓ Fusion : $\Delta S_{fus} = n\ (ou\ m)\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$
- ✓ Sublimation : $\Delta S_{sub} = n\ (ou\ m)\frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}}$

III-5) l'entropie des solides et des liquides

D'après le premier principe :

$dU = dQ + dW$ et on a aussi $dQ = TdS$ d'où :

$$dU = TdS - PdV \quad (III\text{-}12)$$

D'une autre part :

$H = U + PV \Longrightarrow dH = dU + PdV + VdP$ d'où :

$$dH = TdS + VdP \quad (III\text{-}13)$$

Pour les liquides et les solides, la pression varie peu, donc on néglige les termes PdV et VdP d'où :

$dU = TdS$ et $dH = TdS \Longrightarrow$ $dU \approx dH$ et on aura:

$$dS = \frac{dU}{T} \approx \frac{dH}{T} = nC\frac{dT}{T} \quad (III\text{-}14)$$

C : est la capacité calorifique molaire du système.

Pour les liquides et les solides : $C_V \approx C_P$ et elle est approximativement constante, d'où :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC\ \frac{dT}{T}$$

$\Delta S = n.C.\ln\frac{T_2}{T_1}$ **(III-15)** ou $\Delta S = m.c.\ln\frac{T_2}{T_1}$ s'il s'agit de la capacité calorifique massique.

III-6) Expression de l'entropie pour les gaz parfaits

a) Expression en fonction de T et V :

On a démontré que: $d\,U = TdS - PdV$

Aussi : $dU = nC_V dT \ et \ PV = nRT$

D'où : $dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{PV} dV$

$$\boldsymbol{dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}} \qquad \textbf{(III-16)}$$

b) Expression en fonction de T et P

D'une autre part on a vu que : $dH = TdS + VdP$

$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$ et $dH = nC_p dT$ d'où :

$$\boldsymbol{dS = nC_P \frac{dT}{T} + nR \frac{dP}{P}} \qquad \textbf{(III-17)}$$

c) Expression en fonction de P et V :

PV = nRT ➔ $\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V}$

On remplace dans (III-15) ou (III-16) et on aura :

$$\boldsymbol{dS = nC_V . \frac{dP}{P} + nC_P \frac{dV}{V}} \qquad \textbf{(III-18)}$$

III-7) Application du 2ème principe aux machines thermiques

III-7-1) Définition d'une machine thermique

Déf 1 :Une machine thermique est un système qui fonctionne grâce à un fluide (gaz) auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie mécanique(W) et calorifique(Q) avec l'extérieur.

Déf 2 : Une machine thermique est tout dispositif capable de convertir de l'énergie thermique en énergie mécanique et inversement et subissant une transformation cyclique.

On distingue 02 types de machines :

a) **Machine monotherme** : qui n'est en contact qu'avec une seule source de chaleur. Dans ce cas **:**

W > 0 et Q < 0

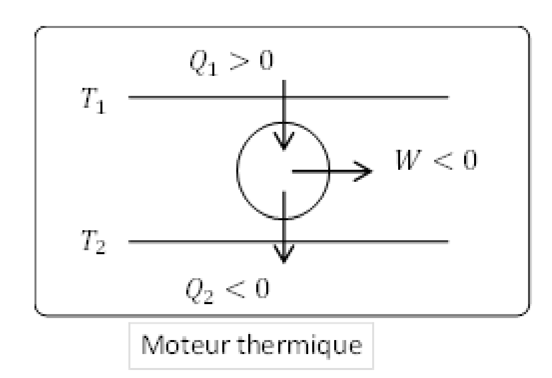
La machine thermique monotherme ne peut que recevoir du travail et céder da la chaleur. On retrouve les énoncés de Clausius et Thomson.

Enoncé de Clausius : « La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud ».

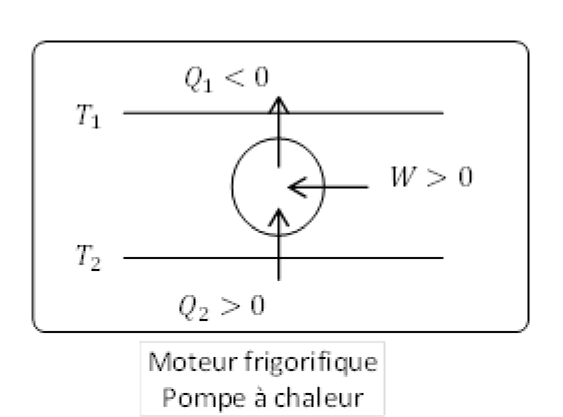
Enoncé de Thomson(Lord Kelvin) : « Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur "

b) Machine ditherme : est en contact avec 02 sources de chaleur ayant 02 températures différentes. Les machines thermiques réversibles doivent satisfaire aux 02 principes de la thermodynamique. Deux cas sont possibles :

- **Lorsque W < 0 : il s'agit d'un moteur thermique.**
- **Lorsque W > 0 : il s'agit d'une machine frigorifique ou d'une pompe à chaleur.**



Moteur thermique



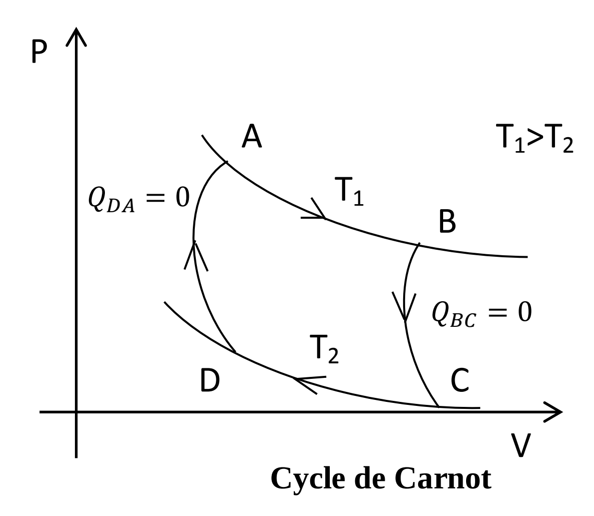
Moteur frigorifique
Pompe à chaleur

Remarque : Une source de chaleur est tout corps ou système capable d'échanger de la chaleur, tout en restant à température constante.

III-7-2) Cycle de Carnot (moteur idéal)

On appelle cycle de Carnot un cycle ditherme réversible composé de :

- Deux (02) transformations isothermes, au contact de 02 sources ;
- deux transformations adiabatiques qui permettent de passer d'une source à une autre.



Cycle de Carnot

Transformation AB : isotherme à T_1.

Transformation BC : adiabatique de T_1 à T_2 .

Transformation CD : isotherme à T_2.

Transformation DA : adiabatique de T_2 à T_1.

a) Bilan des échanges de chaleur

AB isotherme à T_1 : $Q_{AB} = - W_{AB}$ ($\Delta U_{AB} = 0$) $\quad Q_{AB} = nRT_1 \ln V_B/V_A$; *pour* $n = 1$

$$Q_{AB} = RT_1 \ln V_B/V_A \longrightarrow (1) \quad Q_{AB} = Q_1 > 0$$

CD isotherme à T_2 : $Q_{CD} = nRT_2 \ln V_D/V_C$; *pour* $n = 1$

$$Q_{CD} = RT_2 \ln V_D/V_C \longrightarrow (2) \quad Q_{CD} = Q_2 < 0$$

BC adiabatique de T_1 à T_2 : $Q_{BC} = 0$:

$$T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \longrightarrow (3)$$

DA adiabatique de T_2 à T_1 : $Q_{DA} = 0$ $\quad T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}$ $\longrightarrow$ (4)

De (3) et (4) : $\frac{T_1}{T_2} = (\frac{V_C}{V_B})^{\gamma\text{-}1} = (\frac{V_D}{V_A})^{\gamma\text{-}1}$ ➡ $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$ ***(III-19)***

De (1), (2), et (III-18) en déduit que :

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} = 0 \Longleftrightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \textit{(III-20)}$$

Relation de CLAUSIUS relative à un cycle bitherme réversible.

NB : le cycle est décrit dans le sens ABCD ; il est moteur, le système fourni du travail. Si le cycle est décrit dans le sens contraire, le système reçoit du travail : c'est un récepteur (machine frigorifique ou pompe à chaleur).

III-7-3) Expression des rendements

a) Moteur thermique réversible :

Le rendement (ou efficacité) d'un moteur thermique réversible est donné par :

$$r_{rév} = \frac{Energie\ produite}{Energie\ consommée} = \frac{-W}{Q_1} \qquad \textit{(III-21)}$$

Or : pour un cycle : $\Delta U = W + Q = 0 \Longrightarrow$

$$\Delta U = W + Q_{AB} + Q_{CD} = Q_1 + Q_2 + W = 0 \Longrightarrow W = -(Q_1 + Q_2) \text{ et}$$

$r_{rév} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ et $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \Longrightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{-T_2}{T_1}$ d'où :

$$r_{rév} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \qquad \textit{(III-22)}$$

En conclusion : le rendement d'un moteur thermique réversible dépend uniquement de T_1 et T_2 et non pas de la nature du fluide.

Cette inégalité obtenue correspond à l'efficacité thermique maximale théorique qu'on appelle également « efficacité de Carnot ». L'efficacité des moteurs irréversibles (réels) est inférieure à celle des moteurs réversibles. Ce résultat est connu comme le **théorème de Carnot**.

Pour un moteur ditherme irréversible :

$$\mathbf{r_{irr\acute{e}v} < 1 - \frac{T_2}{T_1}} \qquad \textit{(III-23)}$$

b) <u>Machine frigorifique de Carnot :</u>

Dans ce cas, l'effet recherché est la quantité de chaleur Q_2 retirée à la source froide. L'efficacité ou le coefficient d'effet frigorifique est donné par :

$$\varepsilon_{r\acute{e}v} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-(Q_1 + Q_2)}$$

$$\varepsilon_{r\acute{e}v} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad \textit{(III-24)}$$

- Pour les machines irréversibles (réelles) : $\varepsilon_{irr\acute{e}v} < \varepsilon_{r\acute{e}v}$

c) <u>Pompe à chaleur de Carnot :</u>

Dans ce cas, on s'intéresse au rapport entre la quantité de chaleur fournie à la source chaude Q_1 et le travail nécessaire pour cette opération. L'efficacité de ce cycle qu'on appelle coefficient de performance est donnée par :

$$cop_{r\acute{e}v} = \frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2}$$

$$cop_{r\acute{e}v} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \qquad \textit{(III-25)}$$

- pour les machines irréversibles (réelles) : $cop_{irr\acute{e}v} < cop_{r\acute{e}v}$

Chapitre IV

Le troisième principe de la thermodynamique

IV-1) Enoncé du 3ème principe

Le 3ème principe de la thermodynamique annonce que :

Au zéro absolue (0K) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle :

$$S_{0K} = 0$$

Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au 0 K, il règne un ordre parfait c à d : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait.

IV-2) Entropie d'un corps pur

A partir du 3ème principe on peut déterminer l'entropie S_T d'un corps pur à la température T :

$$S_{0K}=0 \xrightarrow{\quad \Delta S \quad} S_T$$

$$\Delta S = S_T - S_{0K} = \int_0^T n\ (ou\ m) C_P \frac{dT}{T}$$

$$S_T = \int_0^T nC_P \frac{dT}{T}, \qquad P = cste \qquad \textbf{(IV-1)}$$

C_P est la capacité calorifique molaire du système. Si la transformation s'effectue à V=cste, on utilise C_V :

$$S_T = \int_0^T nC_V \frac{dT}{T}, \qquad V = cste \qquad \textbf{(IV-2)}$$

- Ces expressions sont valables uniquement si le système à la température T ne change pas d'état physique (l'état solide). Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique, il faut prendre en considération la variation de S liée à ce changement.

a) Le système à la température T est à l'état liquide :

Solide Liquide

0_K T_{fus} T

$$\Delta S = S_T - S_{0_K} = S_T$$

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{P_{(s)}} \frac{dT}{T} + n\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T} nC_{P_{(l)}} \frac{dT}{T} \qquad \text{(IV-3)}$$

De même, cette expression est valable lorsque la transformation est effectuée à P=cste ; si on travaille à V= cste :

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{V_{(s)}} \frac{dT}{T} + n\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T} nC_{V_{(l)}} \frac{dT}{T} \qquad \text{(IV-4)}$$

b) Le système à T est à l'état gazeux :

Solide Liquide Gaz

0_K T_{fus} T_{vap} T

$$S_T = \int_0^{T_{fus}} nC_{P_{(s)}} \frac{dT}{T} + n\frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} nC_{P_{(l)}} \frac{dT}{T} + n\frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^{T} nC_{P_{(g)}} \frac{dT}{T} \qquad \text{(IV-5)}$$

De même, cette expression est valable lorsque la transformation est effectuée à P = cste ; si on travaille à V= cste, on utilise C_V à la place de C_P.

- En pratique, on n'effectue pas la totalité de ces calculs ; l'entropie absolue d'un corps pur à une température T est calculé à partir de l'entropie standard S°_{298}. Les entropies standards des différents corps purs sont dressés dans des tables thermodynamiques (S°_{298} ont été déterminées à partir des états précédents et sont exprimées en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ ou $cal.K^{-1}.mol^{-1}$. Pour calculer S° à n'importe quelle température T, on utilise la relation suivante :

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} nC_P \frac{dT}{T}$$

P = cste *(IV-6)*

$$S^{\circ}_T = S^{\circ}_{298} + \int_{298}^{T} nC_V \frac{dT}{T}$$

V= cste *(IV-7)*

Exemples de S°_{298}

Corps	$S^{\circ}_{298}(J.K^{-1}.mol^{-1})$	Corps	$S^{\circ}_{298}(J.K^{-1}.mol^{-1})$
$C_{(diamant)}$	2.38	$C_6H_{6\,(l)}$	124.5
C (graphite)	5.74	$H_2O_{(g)}$	188.8
$Al_{(s)}$	28	$H_{2(g)}$	131
Cu (s)	33	$C_{(g)}$	158
NaCl (s)	72.4	$O_{2(g)}$	205
$H_2O_{(l)}$	69.9	$Cl_{2(g)}$	223
$Hg_{(l)}$	76	$C_6H_{6(g)}$	269.2

On remarque qu'en générale l'entropie croit en passant de l'état solide, le plus ordonné, à l'état liquide puis augmente encore en passant à l'état gazeux, le moins ordonné.

NB : S'il s'agit de la capacité calorifique massique, on remplace le nombre de moles (n) par la masse (m) dans les expressions de l'entropie qui sera exprimée en $J.K^{-1}.g^{-1}$ ou $cal.K^{-1}.g^{-1}$.

IV-3) L'entropie d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique s'effectuant à température et pression constantes :

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

$$\Delta S_R = S_{final} - S_{initial} = cS_{(C)} + dS_{(D)} - aS_{(A)} - bS_{(B)}$$

$$\Delta \boldsymbol{S_R} = \sum \boldsymbol{S}_{(\boldsymbol{produits})} - \sum \boldsymbol{S}_{(\boldsymbol{réactifs})} \qquad \textbf{(IV-8)}$$

Dans les conditions standards à T = 298 K

$$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298}} = \sum \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298}(\boldsymbol{produits})} - \sum \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{298}(\boldsymbol{réactifs})} \qquad \textbf{(IV-9)}$$

Lorsqu'il s'agit d'une réaction de formation d'un composé AB à partir de ces éléments A et B

$$\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{f,298}}(\boldsymbol{AB}) = \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{f,298}}(\boldsymbol{AB}) - \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{f,298}}(\boldsymbol{A}) - \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{f,298}}(\boldsymbol{B}) \qquad \textbf{(IV-10)}$$

Exemples de calculs de $\Delta \boldsymbol{S}^{\circ}_{\boldsymbol{R}}$

Exemple 01 :

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \longrightarrow HCl_{(g)}$$

$$\Delta S^{\circ}_R = S^{\circ}_{298}(HCl)_{(g)} - \frac{1}{2}S^{\circ}_{298}(H_2)_{(g)} - \frac{1}{2}S^{\circ}_{298}(Cl_2)_{(g)}$$

AN: $\Delta S^{\circ}_{298} = 2.35\ cal\,.K^{-1}\,.mol^{-1} > 0$

Exemple 02 :

$$CaCO_{3(S)} \longrightarrow CaO_{(S)} + CO_{2(g)}$$

$$\Delta S^{\circ}_R = S^{\circ}_{298}(CaO) + S^{\circ}_{298}(Co_2)_{(g)} - S^{\circ}_{298}(CaCo_3)_{(S)}$$

AN: $\Delta S^{\circ}_{298} = 38.4\ cal\,.K^{-1}\,.mol^{-1} > 0$ (*apparition d'une nouvelle phase*).

Exemple 03 :

$$2C_{(S)} + 3H_{2(g)} \longrightarrow C_2H_{6(g)}$$

$$\Delta S_R^{\circ} = S_{298}^{\circ}(C_2H_6)_g + 2S_{298}^{\circ}(C)_S + 3S_{298}^{\circ}(H_2)_g$$

AN: $\Delta S_{298}^{\circ} = -41.57\ cal\,.K^{-1}\,.mol^{-1}$

$\Delta \boldsymbol{S}_{\boldsymbol{298}}^{\circ} < \mathbf{0}$ ➔ S $(\,désordre\,)diminue$ car le nombre de moles gazeux a diminué.

IV-4) Variation de $\Delta \boldsymbol{S}_R^{\circ}$ avec la température

Soit une réaction chimique s'effectuant à pression constante :

$$a\,A + b\,B \longrightarrow c\,C + d\,D$$

En connaissant ΔS_{298}° de cette réaction; on peut déterminer ΔS_T° à partir de la relation suivante de Kirchhoff :

$$\Delta \boldsymbol{S}_T^{\circ} = \boldsymbol{S}_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T} \Delta \boldsymbol{n} \boldsymbol{C}_P \frac{\boldsymbol{dT}}{\boldsymbol{T}}$$ **P = cste** ***(IV-11)***

Avec : $\Delta \boldsymbol{nC_P} = \sum \boldsymbol{nC_P}\,(\boldsymbol{produits}) - \sum \boldsymbol{nC_P}\,(\boldsymbol{réactifs})$

Si la réaction se déroule à volume constant la relation de Kirchhoff devient :

$$\Delta \boldsymbol{S}_T^{\circ} = \boldsymbol{S}_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T} \Delta \boldsymbol{n} \boldsymbol{C}_V \frac{\boldsymbol{dT}}{\boldsymbol{T}}$$ **V = cste** ***(IV-12)***

Avec : $\Delta \boldsymbol{nC_V} = \sum \boldsymbol{nC_V}\,(\boldsymbol{produits}) - \sum \boldsymbol{nC_V}\,(\boldsymbol{réactifs})$

Attention :

- Ces relations sont valables pour une variation de température sans changement de phase.
- Dans le cas où le système subit un changement de phase (l'état physique), il faut prendre en considération l'entropie créée :

$$\Delta S = \frac{\Delta\, H_{changement}}{T_{changement}}$$

CHAPITRE V

L'ENTHALPIE LIBRE

Introduction

La fonction entropie permet de prévenir le sens de la transformation mais son utilisation n'est pas évidente pour les réactions chimiques. En effet l'entropie à considérer est celle de l'univers (système + milieu extérieur) alors qu'il est préférable de définir des conditions liées directement au système étudié sans se soucier de l'extérieur. Ce dernier peut comporter plusieurs systèmes et les variations de ses entropies ne sont pas toujours faciles à déterminer. Ainsi, on définit deux (02) nouvelles fonctions d'état : « **l'enthalpie libre G**» et « **l'énergie libre F** » qui permettent d'atteindre cet objectif.

V-1) L'enthalpie libre

D'après le 2ème principe de la thermodynamique, une transformation est spontanée (irréversible) si :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} > 0$$

Où : $\Delta S_{ext} = \frac{-Q_{syst}}{T}$ $(Q_{ext} = -Q_{syst})$ lorsque la transformation est effectuée à une température constante T.

Pour une transformation isobare : $Q_{syst} = \Delta H_{syst} \implies \Delta S_{ext} = \frac{-\Delta H_{syst}}{T}$

D'où : $\Delta S_{syst} - \frac{\Delta H_{syst}}{T} > 0 \implies T\,\Delta S_{syst} - \Delta H_{syst} > 0 \implies$

$$\boldsymbol{\Delta H_{syst} - T\,\Delta S_{syst} < 0} \qquad \textit{(V-1)}$$

Par définition le terme : $\boldsymbol{\Delta H - T\,\Delta S}$ est appelé « **enthalpie libre** » ou « **fonction de GIBBS** » noté $\boldsymbol{\Delta G}$ d'où :

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S} \qquad \textit{(V-2)}$$

et $$\boldsymbol{dG = dH - T\,dS} \qquad \textit{(V-3)}$$

$$\boldsymbol{G = H - TS} \qquad \textit{(V-4)}$$

Ainsi on conclue que :

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} < \mathbf{0} \Longrightarrow$ la transformation est spontanée (G diminue).

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} > \mathbf{0} \Longrightarrow$ la transformation ne peut pas avoir lieu spontanément (G augmente).

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} = \mathbf{0}\ (G = cste) \Longrightarrow$ le système est à l'état d'équilibre.

- Pour une réaction chimique :

$$a\,A + b\,B \underset{sens\,(2)}{\overset{sens\,(1)}{\rightleftarrows}} c\,C + d\,D\,.$$

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} < \mathbf{0} \Longrightarrow$ la réaction a lieu dans le sens direct (sens (1)) ; elle est spontanée.

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} > \mathbf{0} \Longrightarrow$ la réaction a lieu dans le sens inverse (sens (2)).

Si : $\Delta\, \boldsymbol{G} = \mathbf{0} \Longrightarrow$ le système est à l'état d'équilibre ⇔la réaction a lieu dans les 2 sens.

NB : l'enthalpie libre est appelé également **« potentiel thermodynamique ».**

V-2) L'énergie libre

Pour une transformation isotherme s'effectuant à V = cste, on définit une fonction d'état notée **« F »** appelée « **Energie libre** » ou « **fonction de Helmholtz** » tel que :

$$\boldsymbol{F = U - TS} \qquad \textit{(V-5)}$$

$$\boldsymbol{\Delta\, F = U - \Delta\, S} \qquad \textit{(V-6)}$$

$$\boldsymbol{d\,F = d\,U - T\,d\,S} \qquad \textit{(V-7)}$$

De même :

Si : $\Delta\, \boldsymbol{F} < \mathbf{0} \Longrightarrow$ la transformation est spontanée (sens direct de la réaction).

Si : $\Delta\, \boldsymbol{F} > \mathbf{0} \Longrightarrow$ la transformation ne peut être spontanée (sens inverse de la réaction).

Si : $\Delta\, \boldsymbol{F} = \mathbf{0} \Longrightarrow$ le système est à l'équilibre.

- **Relation entre G et F :**

On a :

F = U – TS, G = H – TS et H = U + PV

⟹G = U + PV – TS = U – TS + PV

$$\boldsymbol{G = F + PV} \quad \textit{(V-8)}$$

V-3) Calcul de l'enthalpie libre et ses Variations

V-3-1) Transformation physique

Considérons une transformation physique d'un corps pur. Le signe de $\Delta\, G$ qui lui correspond dépend de $\Delta\, H - T\, \Delta S$; 04 cas sont possibles :

$\Delta H\ < 0$ $\Delta S\ > 0$	La transformation est exothermique avec une augmentation de l'entropie $\Rightarrow\ \Delta\, \boldsymbol{G}\ < \boldsymbol{0}\ \forall\, la\ température$ (la transformation est spontanée)
$\Delta H\ > 0$ $\Delta S\ < 0$	La transformation est endothermique avec une diminution de l'entropie $\Rightarrow\ \Delta\, \boldsymbol{G}\ < \boldsymbol{0}\ \forall\, la\ température$ (la transformation n'est pas spontanée)
$\Delta H\ < 0$ $\Delta S\ < 0$	La transformation est exothermique avec une diminution de l'entropie : Le signe de $\Delta\ G$ dépend de la température : $\Delta\ G\ < 0$ si : $T\ < \frac{\Delta\, H}{\Delta\, S} = T_{critique}$
$\Delta H\ > 0$ $\Delta S\ > 0$	La transformation est endothermique avec une augmentation de l'entropie : Le signe de $\Delta\ G$ dépend aussi de la température : $\Delta\ G\ < 0$ si : $T\ > \frac{\Delta\, H}{\Delta\, S} = T_{critique}$

Exemple : Considérons la transformation physique d'une mole de H_2O de l'état liquide à l'état gazeux :

$\Delta H^0_{vap}(H_2O) = 44 \text{ kJ . mol}^{-1}$

Calculons ΔG^0 à **368 K, 373 K** et **378 K**.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{vap} - T\,\Delta S^0_{vap}\,, \qquad \text{or:} \quad \Delta S^0_{vap} = \frac{\Delta H^0_{vap}}{T_{vap}}$$

$$\Delta S^0_{vap} = 118 \text{ J . K}^{-1}\text{ . mol}^{-1}$$

- **T = 368 K :** $\Delta G^0 = \Delta H^0_{vap} - 368\,\Delta S^0_{vap}$

$\Delta G^0 = 118 \text{ kJ . mol}^{-1} > 0$ ⇒ **La transformation n'est pas possible.**

- **T = 373 K :** $\Delta G^0 = \Delta H^0_{vap} - T_{vap}\,\Delta S^0_{vap} = 0$ ⇒ **l'eau liquide est en équilibre avec l'eau gazeuse :**

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(g)}$$

- **T = 378 K :** $\Delta G^0 = \Delta H^0_{vap} - 378\,\Delta S^0_{vap}$

$\Delta G^0 = -0.60 \text{ kJ . mol}^{-1} > 0$ ⇒ **La transformation est spontanée.**

V-3-2) les réactions chimiques

a) L'enthalpie libre standard de formation (ΔG^0_f)

On appelle enthalpie libre standard de formation d'un composé(ΔG^0_f), la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constituants dans les conditions standards.

Exemple : $H_{2(g)} + ½\, O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta G^0_f} H_2O_{(g)}$

- Pour un corps simple : $\Delta G^0_f = O$

$$\Delta G^0_f(O_2) = \Delta G^0_f(H_2) = \Delta G^0_f(N_2) = 0$$

b) L'enthalpie libre d'une réaction chimique

Soit une réaction chimique s'effectuant à P = cste et T = cste :

$$a\,A + b\,B \overset{\Delta G_R^0}{\longrightarrow} c\,C + d\,D$$

Par définition, l'enthalpie libre standard ΔG_R^0 de la réaction est donné par :

$$\boldsymbol{\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_{f\,(produits)}^0 - \sum \Delta G_{f\,(réactifs)}^0} \quad \textit{(V-9)}$$

Exemple : Calculons ΔG_{298}^0 de la réaction suivante :

$$F_{2(g)} + 2\,HCl_{(g)} \longrightarrow 2\,HF_{(g)} + Cl_{2(g)}$$

Avec :

$\Delta\, G_f^0(HCl)_g = -95{,}18\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$; $\Delta\, G_f^0(HF)_g = -276.21\ \text{kJ}\,.\,\text{mol}^{-1}$

$$\Delta G_R^0 = 2\,\Delta\, G_f^0(HF)_g + \Delta\, G_f^0(Cl_2) - \Delta\, G_f^0(F_2)_g - 2\,\Delta\, G_f^0(HCl)_g$$

(les termes $\Delta G_f^0(Cl_2)$ et $\Delta G_f^0(F_2)_g$ sont barrés : 0)

AN : $\boldsymbol{\Delta G_R^0 = -362.06\ \text{kJ} < 0}$ ⇒ La R^n est spontanée dans les conditions standards.

V-4) L'enthalpie libre molaire

V-4-1) Influence de la pression

La pression influence les gaz :

On a : G = H – TS = U + PV – TS ⟹

dG = dU + P dV + V dP – T dS – S dT

or : dU = TdS – P dV, d'où :

dG = T dS – P dV + P dV + V dP – T dS – S dT

$$\boldsymbol{dG = V\,dP - SdT} \quad \textit{(V-10)}$$

A T = cste on aura: ***dG = V dP*** d'où pour une variation de pression de P_1 à P_2 :

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V\, dP$$

$$\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = \int_{P_1}^{P_2} V\, dP$$

Pour un gaz parfait : $\Delta G = G_T^{P_2} - G_T^{P_1} = n\,R\,T \ln \frac{P_2}{P_1}$ ***(V-11)***

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + n\,R\,T \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \textit{(V-12)}$$

Dans les conditions standards, on définit l'enthalpie libre molaire standard à la température T noté G_T^0 et l'enthalpie libre molaire du gaz à la température T et à la pression P est donnée par l'expression :

$$G_T^P = G_T^0 + R\,T \ln \frac{P}{P_{atm}}$$

$$G_T^P = G_T^0 + R\,T \ln P \quad \textit{(V-13)}$$

- Dans le cas d'un mélange gazeux supposé parfait : l'enthalpie libre molaire de chaque constituant i sous sa pression partielle P_i à la température T est donné par :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + R\,T \ln P_i \quad \textit{(V-14)}$$

L'enthalpie libre total du mélange $G_T^P(tot)$ est donné par :

$$G_T^P(tot) = \sum n_i G_T^P(i) \quad \textit{(V-15)}$$

V-4-2) Cas général. L'activité

Dans le cas où le système est constitué d'un mélange de phases liquides, solides et gaz, l'enthalpie libre molaire du constituant i est donnée par l'expression suivante :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + R\,T \ln \frac{a_i}{a_0} \quad \textit{(V-16)}$$

Le terme a présente l'activité du constituant i, et a_0 est l'activité dans les conditions standards. L'activité chimique est définie par l'expression :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad \textit{(V-17)}$$

Avec :

γ_i = le coefficient d'activité, il est égale à 1 pour les systèmes parfaits $(\gamma_i = 1)$.

x_i dépend de l'état physique du constituant :

- x_i = fraction molaire pour les solides et les liquides ($x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$).
- x_i = pression partielle pour les gaz comme il a été déjà démontré ($x_i = P_i$).
- x_i = concentration molaire pour les solutions ioniques ($x_i = C_i$).

L'activité chimique dans les conditions standards est toujours égale à 1 quel que soit la phase ($a_i^0 = 1$). Ainsi, l'enthalpie libre molaire du constituant i sera donnée par l'expression :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + R\,T \ln a_i \qquad \textit{(V-18)}$$

Dans ce cours on prend toujours l'approximation $a_i \approx x_i$ (c à d : $\gamma = 1$ et les systèmes sont parfaits).

- **Pour les solides** : $x_i = 1$ $(a_i = 1)$ d'où :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i)$$ *(V-19)* (La pression n'a pas d'influence sur les solides)

- **Pour les liquides** : $a_i = x_i$ d'où :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln x_i \qquad \textit{(V-20)}$$

- **Pour les solutions ioniques** : $a_i = C_i$ d'où :

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln C_i \qquad \textit{(V-21)}$$

- **Pour les gaz** : $a_i = P_i$

$$G_T^P(i) = G_T^0(i) + RT \ln P_i \qquad \textit{(V-22)}$$

- **Pour le mélange** : $$G_{tot} = \sum n_i G_i \qquad \textit{(V-23)}$$

Chapitre VI

Les équilibres chimiques

Introduction

Classiquement, on qualifie d'équilibre chimique, une réaction non totale, dans certaines conditions de température et de pression, qui donne à sa fin un mélange de produits et de réactifs. Dans la pratique, lorsque la réaction n'est pas totale, il se pose des problèmes de rendement. Ainsi, l'étude des équilibres permet d'agir sur les facteurs pouvant déplacer cet équilibre dans le sens souhaité.

Exemple 01 : Equilibre homogène en phase liquide (totalement miscible : une seule phase)

$$CH_3\ COOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3\ COOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

Exemple 02 : Equilibre hétérogène (constitué de plusieurs phases)

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

VI-1) Condition de l'équilibre thermodynamique

Nous avons vu dans le chapitre précédant que les conditions d'évolution d'un système sont liées au signe de l'enthalpie libre ΔG (pour les transformations isobares) :

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

- Si $\Delta G<0$: la réaction évolue dans le sens (1).
- Si $\Delta G>0$: la réaction évolue dans le sens (2).
- Le système est à l'état d'équilibre si $\Delta G = 0$: C à d que dans un état donné (T, P et composition définie), il n'y a pas de différence entre l'enthalpie libre des produits et celui des réactifs ($G_{produits} = G_{réactifs}$).

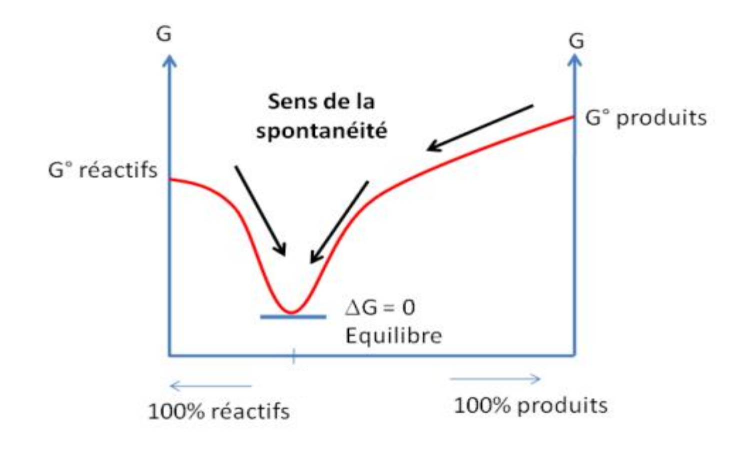


Figure (V-1) Evolution de l'enthalpie libre d'une réaction chimique

VI-2) Loi d'équilibre, Constante d'équilibre

Soit un système fermé siège d'un équilibre chimique :

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

Au cours de cette réaction, l'activité et l'enthalpie libre des réactifs diminuent alors que ceux des produits augmentent. A l'instant t, la variation de l'enthalpie libre est donnée par:

$$\Delta G = G_{produits} - G_{Réactifs} = [c\,G\,(C) + d\,G\,(D)] - [a\,G\,(A) + b\,G\,(B)]$$

Or, l'enthalpie molaire de chaque constituant est donné par:

$G\,(i) = G^{\circ}\,(i) + RT\ln a_i$ d'où:

$\Delta G = [c\,(G^{\circ}\,(C) + RT\ln a_C) + d\,(G^{\circ}\,(D) + RT\ln a_D)] - [a\,(G^{\circ}\,(A) + RT\ln a_A) + b\,(G^{\circ}\,(B) + RT\ln a_B)]$

$\Delta G = [c\,G^{\circ}\,(C) + d\,G^{\circ}\,(D)] - [a\,G^{\circ}\,(A) + b\,G^{\circ}\,(B)] + RT\,[(\ln a_C^c + \ln a_D^d) - (\ln a_A^a + \ln a_B^b)]$

$$\boldsymbol{\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT\ln \frac{a_C^c\,.\,a_D^d}{a_A^a\,.\,a_B^b}} \qquad \textbf{(VI-1)}$$

L'équilibre est atteint lorsque : $\Delta G = 0$ ⟷ $\Delta G^{\circ} + RT\ln \frac{a_C^c\,.\,a_D^d}{a_A^a\,.\,a_B^b} = 0$

$\boldsymbol{K = \frac{a_C^c\,.\,a_D^d}{a_A^a\,.\,a_B^b}}$ est appelé constante d'équilibre : $\boldsymbol{K = \frac{\pi\, a_{i(produits)}}{\pi\, a_{i(réactifs)}}}$ **(VI-2)**

Cette relation représente la **« loi d'équilibre »** qu'on appelle également **« loi d'action de masse »** ou encore **« loi de Guldberg et Waage »**. Elle s'applique uniquement pour les systèmes fermés.

Donc : $\boldsymbol{\Delta G^{\circ} + RT\ln K = 0}$ d'où :

$\boldsymbol{\Delta G^{\circ} = -RT\ln K}$ ***(VI-3)*** ***ou*** $\boldsymbol{K = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}}}$ ***(VI-4)***

- La constante K dépend de la température et des coefficients stœchiométriques, elle n'a ni dimension, ni unité.

❖ **Constante d'équilibre en phase gazeuse** :

Dans ce cas, K **est notée** K_p et $a_i = P_i$ donc :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \textit{(VI-5)}$$

❖ On peut également définir la constante K_c relative à la concentration :

$a_i = C_i$ **et**

$$K_P = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \textit{(VI-6)}$$

❖ **Relation entre K_p et K_c**

$PV = n\,RT \Longrightarrow P = \frac{n}{V} RT = CRT$ d'où :

$$= \frac{[C]^c \cdot (RT)^c \cdot [D]^d \cdot (RT)^d}{[A]^a \cdot (RT)^a [B]^b \cdot (RT)^b}$$

$$K_P = \frac{K_C \cdot (RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}} \longrightarrow K_P = K_C \cdot RT^{[(c+d)-(a+b)]}$$

On pose : $(c+d) - (a+b) = \Delta\nu$, on aura :

$$K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta\nu} \quad \textit{(VI-7)}$$

Exemple: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \; ; \; \Delta\nu = 2\text{-}1 = 1 \Longrightarrow K_C = \frac{K_p}{RT} \text{ ou } K_P = K_C \cdot RT$$

VI-3) Applications

A) Equilibres homogènes

Exemple 01 : $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

$$K_P = \frac{P_{(HI)}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} \; ; \; P_{HI} = x_{HI} \cdot P_t = \frac{n_{HI}}{n_{tot}} \cdot P_t \; ; \; P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{tot}} \cdot P_t \; ; \; P_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{n_{tot}} \cdot P_t$$

Avec : $P_t = \sum P_i = P_{(HI)} + P_{H_2} + P_{I_2}$ pour les mélanges gazeux idéales.

$K_P = K_C (RT)^{\Delta\nu}$ et $\Delta\nu = 0$ d'où : $K_P = K_C$

Exemple 02 : $CO_{(g)} + {}^{1}/_{2}\ O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$

$$K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} . P_{O_2}^{1/2}}$$; $K_P = K_C(RT)^{\Delta\nu}$ et $\Delta\nu = -\,{}^{1}/_{2}$ d'où : $K_P = \frac{K_C}{\sqrt{RT}}$

Exemple 03 : $CH_3\ COOH_{(l)} + NaOH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3\ COONa_{(l)} + H_2O_{(l)}$

$$K_C = \frac{[CH_3\ COONa]\ [H_2O]}{[CH_3\ COOH]\ [NaoH]}$$

Exemple 04 : $HCl_{(l)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3\ O^+_{(l)} + Cl^-_{(l)}$

$K_C = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]\ [H_2O]}$; $K_C = 1/\ [k_a\ .\ H_2O]$ où k_a est la constante d'acidité.

B) Equilibres hétérogènes:

Exemple 01: $C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)}$

$$K = \frac{a_{CO_2}}{a_{O_2} . a_{C_{(s)}}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} = K_P \quad (a_{C_{(s)}} = 1) \Longleftrightarrow K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

Exemple 02: $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$$K = \frac{a_{CaO} . a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = P_{CO_2} = K_P$$

Exemple 03: $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

$K_c = \frac{[Ag^{2+}].[Cl^-]}{[AgCl]} = [Ag^{2+}].[Cl^-] = \mathbf{k_s}$; k_s est la constante de solubilité.

VI-4) Les facteurs d'équilibre

On appelle « facteur d'équilibre » tout paramètre intensif qui permet de décrire le système et dont la variation entraine un déplacement ou une rupture de l'équilibre du système.

- On dit que l'équilibre est déplacé lorsque le même système constitue l'état initial et l'état final.

- On dit que l'équilibre est rompu lorsque l'état final du système est constitué par un nouveau système.

Toute modification d'un facteur d'équilibre (càd lorsqu'on exerce une perturbation) d'un système repose sur le « principe de modération » ou « principe de Le Chatelier ».

Principe de modération :

«Lorsqu'un système est en équilibre stable, toute modification d'un de ses facteurs d'équilibre doit provoquer un processus qui tend à s'opposer à cette modification».

VI-4-1) La température

L'effet de la température est gouvernée par la loi de Van't Hoff :

A pression constante : $$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$ ***(VI-8)*** (*isobare de Van't Hoff)*

A volume constant : $$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$ ***(VI-9)*** (*isochore de Van't Hoff*).

Considérons un équilibre chimique isobare effectué à une température T_1 :

$$a\,A + b\,B \underset{Sens(2)}{\overset{sens(1)\Delta H^\circ}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

Comment évolue le système lorsqu'on varie la température (de T_1 à T_2) ?

En appliquant l'isobare de Van't Hoff , on aura :

$$d\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R}\,\frac{dT}{T^2} \quad \Longrightarrow \quad \int_{K_1}^{K_2} d\ln K = \frac{\Delta H^\circ}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^2}$$

Avec: K_1 la constante d'équilibre à T_1 et K_2 la constante d'équilibre à T_2 .

$$\Longrightarrow \ln\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2}\right]$$

Ainsi, on obtient les combinaisons suivantes :

ΔH_R°	$T_2 > T_1$ (T augmente)	$T_2 < T_1$ (T diminue)
< 0	$K_2 < K_1$: déplacement vers la gauche Sens (2) $\leftarrow$	$K_2 > K_1$: déplacement vers la droite Sens (1) $\rightarrow$
> 0	$K_2 > K_1$: déplacement vers la droite Sens (1) $\rightarrow$	$K_2 < K_1$: déplacement vers la gauche Sens (2) $\leftarrow$
0 (athermique)	La T n'est pas un facteur d'équilibre	

On conclue que:

- Une augmentation de la température entraine un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.
- Une diminution de la température entraine un déplacement de l'équilibre dans le sens où la réaction est exothermique.

Exemple 01: $2\ NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$; $\Delta H_R^\circ = 91{,}8$ kJ > 0

Si: T augmente $\Longrightarrow$ déplacement dans le sens direct : vers la droite ($sens\ où\ \Delta H_R > 0$)

Si: T diminue $\Longrightarrow$ déplacement dans le sens indirect : vers la gauche ($sens\ où\ \Delta H_R < 0$).

Exemple 02 : $2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2\ SO_{3(g)}$; $\Delta H_R^\circ = -198$ kJ< 0

Si T augmente $\Longrightarrow$ déplacement de l'équilibre vers la gauche ($sens\ où\ \Delta H_R > 0$).

Si T diminue $\Longrightarrow$ déplacement dans la droite ($sens\ où\ \Delta H_R < 0$).

VI-4-2) La pression

Loi de Le Chatelier :

Une augmentation de la pression entraine un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens qui provoque une diminution du volume du système : c à d diminution du nombre de moles gazeux. De même une diminution de la pression entraine un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens où il y a une augmentation du volume du système ; c à d : une augmentation du nombre de moles gazeux.

Démonstration:

Considérons un équilibre chimique isotherme :

$$a\,A + b\,B \underset{\text{Sens (2)}}{\overset{\text{Sens (1)}}{\rightleftharpoons}} cC + dD.$$

Il a été démontré dans le chapitre précédant que :

$$dG = VdP \Rightarrow d(\Delta G) = \Delta V\ dP$$

Si : $\Delta V < 0$ et $dP > 0 \Rightarrow d\,(\Delta G) < 0 \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (1).

Si : $\Delta V > 0$ et $dP < 0 \Rightarrow d\,(\Delta G) > 0 \Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (2).

NB : Si : $\Delta V = 0$ (ou $\Delta n = 0$), la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

Exemple 01: $CO_{(g)} + 2H_{2\,(g)} \underset{\text{Sens (2)}}{\overset{\text{Sens (1)}}{\rightleftharpoons}} CH_3OH_{(g)}$

Si : P augmente $\Rightarrow$ déplacement dans le sens (1) (où: $\Delta n < 0$).

Si: P diminue $\Rightarrow$ déplacement dans le sens (2) (où: $\Delta n > 0$).

Exemple 02: $Fe_3O_{4(s)} + CO_{(g)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 3\,Fe\,O_{(s)} + CO_{2\,(g)}$

$\Delta n = 0$, la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

VI-4-3) La composition

L'augmentation de la quantité d'un constituant d'un système fermé en équilibre à T=cste, entraine un déplacement (ou une rupture) de l'équilibre dans le sens de la réaction qui provoque une diminution de cette quantité et vice-versa.

Dans ce cas, il ne s'agit pas de la quantité totale de la matière (variable extensive) mais il s'agit de l'activité du constituant c à d : fraction molaire, pression partielle et concentration.

Exemple 01: $ROH_{(l)} + RCOOH_{(l)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} RCOOR_{(l)} + H_2O_{(l)}$

Si on augmente la concentration de l'alcool $\Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (1).

Si on diminue la concentration de l'ester $\Rightarrow$ déplacement de l'équilibre dans le sens (2).

Exemple 02: $CaCO_{3(s)} \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

Si on introduit une quantité de $CaCO_3$ ou CaO $\Rightarrow$ l'équilibre ne se déplace pas ($a_{solide} = 1$).

❖ **Cas particuliers :Introduction d'un gaz inerte**

1) Un ajout isotherme et isochore d'un constituant gazeux inactif ne déplace pas l'équilibre chimique.

2) Un ajout isotherme et isobare d'un constituant gazeux inactif déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité de gaz.

VI-5) Aspects complémentaires de l'étude des équilibres

VI-5- 1) Avancement d'une réaction chimique (ζ)

Soit une réaction chimique dont le bilan global est :

$$a\,A + b\,B \longrightarrow cC + dD$$

L'avancement de cette réaction à l'instant t noté « ζ » (exprimé en moles) est défini par :

$$\zeta = \frac{n_{i\,(t)} - n_{i\,(0)}}{\upsilon_i} = \frac{\Delta n_i}{\upsilon_i} \quad \text{ou} \quad n_{i\,(t)} = n_{i\,(0)} + \upsilon_i\,\zeta \qquad \textit{(VI-10)}$$

Avec :

$n_{i\,(0)}$: Le nombre de moles initial de l'espèce (i).

$n_{i\,(t)}$: Le nombre de moles de l'espèce (i) à l'instant t.

υ_i : Son coefficient stœchiométrique (négatif si le constituant est un réactif, positif si c'est un produit de la réaction).

Ainsi : $$\zeta = \frac{-\Delta n_A}{a} = \frac{-\Delta n_B}{b} = \frac{+\Delta n_C}{c} = \frac{+\Delta n_D}{d} \qquad \textit{(VI-11)}$$

❖ Pour une variation élémentaire : $d\,\zeta = \frac{dn_i}{\upsilon_i}$

VI-5-2) Coefficient ou degré de dissociation (α)

Le coefficient de dissociation d'un réactif est le rapport entre la quantité dissociée de ce réactif et sa quantité initiale :

$$\propto = \frac{nombre\ de\ moles\ dissociées}{nombre\ de\ moles\ initiales} = \frac{n_{(0)} - n_{(t)}}{n_{(0)}} \qquad \textit{(VI-12)}$$

Le coefficient de dissociation est une grandeur sans dimension avec : **$0 \leq \propto \leq 1$.**

On utilise le coefficient de dissociation pour décrire l'état d'avancement à l'équilibre des réactions chimiques qui procèdent d'un seul réactif.

Exemple :

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse suivant:

$$PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$$

Relions la constante K_P au degré de dissociation de PCl_5 :

À l'instant t = 0, le nombre de moles initiale = n_0.

Après équilibre à l'instant t, le nombre de moles $n_t = n_0 - \propto n_0$

	PCl_5	$\rightleftharpoons$	PCl_3	$+ Cl_2$
À t = 0	n_0		0	0
À t	$n_0 - \propto n_0$		$\propto n_0$	$\propto n_0$

A l'équilibre, le nombre de moles totale $n_{tot} = (1-\propto)\, n_0 + \propto n_0 + \propto n_0$ ⟶

$$n_{tot} = n_0\,(1+\propto)$$

La constante K_P est donnée par : $K_P = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}}$ avec :

$P_{PCl_3} = x_{PCl_3} \cdot P_{tot} = \frac{n_{NO_2}}{n_{tot}}\, P_{tot} = \left(\frac{\propto}{1+\propto}\right) P_{tot}$

De même : $P_{Cl_2} = \left(\frac{\propto}{1+\propto}\right) P_{tot}$ et $P_{PCl_5} = \frac{(1-\propto)}{(1+\propto)}\, P_{tot}$ d'où :

$$\boldsymbol{K_P = \left(\frac{\propto^2}{1-\propto^2}\right) P_{tot}}$$

VI-5- 3) La variance (règle de phase)

Par définition, la variance « υ » d'un système en équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut connaître pour définir l'état d'équilibre de ce système.

- C'est le nombre maximum de paramètres intensifs que l'on peut faire varier indépendamment sans entraîner la rupture de l'équilibre.

Elle peut être calculée par la règle de phase (théorème de GIBBS) :

$$\boldsymbol{\nu = C + n - \varphi} \qquad \textit{(VI-13)}$$

Avec :

$\boldsymbol{C}$: Le nombre de constituants indépendants ; $\boldsymbol{C = N - R}$;

N est le nombre de constituants et ***R*** le nombre de relations qui les relient.

$\boldsymbol{n}$: Le nombre de paramètres intensifs dont dépend l'équilibre ; généralement n = 2 (T et P)

$\boldsymbol{\varphi}$: Le nombre de phase.

Donc: $$\boldsymbol{\nu = N - R + 2 - \varphi} \qquad \textit{(VI-14)}$$

Exemple 01: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2\ (g)$

N = 3: $CaCO_3$(s), CaO(s), CO_2 (g);

R=1 ($K_P = P_{CO_2}$) ; n = 2 (T et P) ; et $\varphi = 3$ (01 phase gazeuse et 02 solides) d'où :

$\boldsymbol{\nu = 1}$

$\nu < n$; Pour définir cet équilibre, on ne peut choisir qu'un seul paramètre la température ou P_{CO_2} (P et T sont dépendants).

Exemple 02: $H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

N = 3; R = 1 $\left(K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}}\right)$; n = 1 (car la pression n'est pas un facteur d'équilibre : $\Delta n = 0$) et $\varphi = 1$ d'où : $\boldsymbol{\nu = 2}$

$\nu > n$: On peut choisir 02 paramètres : par exemple T et la pression partielle de l'un des constituants.

Exemple 03: Système décrit par les équilibres suivants :

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \quad (1)$$

$$I_2\,(s) \rightleftharpoons I_2\,(g) \quad (2)$$

$$I_2\,(s) + H_2\,(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \quad (3)$$

N = 4 ; n = 2 (T et P) ; $\varphi = 2$ (01 phase gazeuse et 01 phase solide) et R=2 puisque les 03 réactions ne sont pas indépendantes ((3) = (1) + (2)) d'où : $\boldsymbol{\nu = 2}$
On peut choisir 02 facteurs, T et P par exemple.

Remarque : Ce calcul de la variance ($\boldsymbol{\nu = N - R + n - \varphi}$) est fait lorsque le système n'est pas soumis à des contraintes extérieures. Par exemple : si des conditions initiales sont données, celles-ci peuvent parfois introduire des relations supplémentaires entre fractions molaires. Le nombre de ces relations supplémentaires doit être diminué du calcul de la variance :

$$\boldsymbol{\nu = (N - R - q) + n - \varphi} \quad \textbf{(VI-15)}$$

Où : $\boldsymbol{q}$ est le nombre de contraintes imposées au système.

Références bibliographiques

[1] : ARNAUD, Paul. *Chimie physique cours*. Paris : 4e- 2d Dunod, 1998, 538 p.

[2] : LAUFFENBURGER, Yvan. *Introduction à la thermodynamique chimique*. Alger : Office des Publications Universitaires, 1983, 131 p.

[3] : SEKKAL, Zohir. *Introduction à la thermodynamique chimique*. Alger : Office des Publications Universitaires, 1983,178 p.

[4] : FABRE, Paul-Louis. *Thermodynamique et cinétique chimique*. Paris : Ellipeses, 1998, 222 p.

[5] : ROUX, Robert. *Thermodynamique chimique et Electrochimie, Cours et exercices corrigés*. Paris : Dunod, 2002, 371 p.

[6] : TROUILHET, Jean-Pierre. *Thermodynamique de la réaction chimiques Rappels de cours Exercices et problèmes corrigés*. Paris : Ellipeses, 1991, 320 p.

[7] : PONS Jean-Noël et Michel ROBINEAU. *Thermodynamique et équilibres chimiques : Rappels de cours Exercices et problèmes corrigés*. Paris : Vuibert, 2001,166 p.

[8] QUEYREL Jean-Louis et Jaques MESPLEDE. *Précis de Physique, cours et exercices résolus*. Bréal, 1990, 249 p.

[9] : BOCQUET, L et al. *Toute la thermodynamique, la mécanique des fluides et les ondes mécaniques.* Paris : Dunod, 2002, 520 p.

[10] : FICINI, Jean et al. *Eléments de Chimie-Physique : Thermodynamique Equilibres chimiques.* Paris : Hermann, 1969, 188 p.

[11] QUEYREL Jean-Louis et Jaques MESPLEDE. *Précis de Chimie, cours et exercices résolus : Thermodynamique et cinétique chimique*. Bréal, 1997, 239 p.

EXERCICES

DE TRAVAUX DIRIGÉS

Série de TD N°01

Exercice 01 :

Dans les conditions normales, une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22.4 L. Calculer la constante des gaz parfaits :

a) Dans le système MKSA.
b) Si la pression est exprimée en atm et le volume en litre.
c) Si la pression est exprimée en mmHg et le volume en litre.
d) Si la pression est exprimée en bar et le volume en m^3.
e) En $cal.mol^{-1}.K^{-1}$.

R=8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, R=0.082 $atm.L.mol^{-1}.K^{-1}$, R=2 cal. $mol^{-1}.K^{-1}$

Exercice 02 :

Un récipient de volume 3L contient 2.73 moles d'oxygène, 3 moles d'hydrogène et 1.23 moles de carbone solide.

1) Sachant que la température des gaz est de 25°C, calculer la pression totale dans le récipient.
2) A température constante, le carbone réagit avec l'oxygène en donnant le CO_2 et l'hydrogène réagit avec l'oxygène en donnant la vapeur d'eau. Quelle serait la valeur de la pression totale ? Calculer les pressions partielles des gaz dans le mélange.

Exercice 03 :

A la température constante de 300 K, on considère une mole d'oxygène que l'on comprime de 20 L à 2 L selon un processus réversible. Calculer le travail de cette compression :

a) Si l'on considère le gaz comme parfait.
b) Si l'on considère le gaz comme réel dont l'équation suit la relation de Vander Waals.
c) Déterminer les variables d'état du gaz dans les deux cas.
Données : A= 0.13 $J.m^3$; B= $3.8.10^{-5}$ m^3

Exercice 04 :

1) On comprime de façon isotherme et réversible (à 25°C) 48 g d'oxygène de 1atm jusqu'à 10 atm. Calculer le travail fourni à ce système en Joules et en calories.
2) Le système revient à son état initial sous la pression atmosphérique ? Quel est le travail fourni au gaz ? le comparer à celui obtenu en (1).

1) : $W_{rév}$ = 8547.62 J, 2) : $W_{irrév}$= -3276 J

Exercice 05 :

Calculer la quantité de chaleur mise en jeu lors de la transformation faisant passer, à pression atmosphérique, 1 kg d'eau d'un état solide à l'état gazeux.

Données : $T_{initiale}$= 263K ; T_{finale}= 390 K ; $C_P(H_2O)_s$= 38 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_P(H_2O)_l$ = 75 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_P(H_2O)_g$ = 33 $J.K^{-1}.mol^{-1}$; $L_{fus}(H_2O)$ = 6 $KJ.mol^{-1}$; $L_{vap}(H_2O)$ = 40.6 $KJ.mol^{-1}$.

Q = 3057.4 kJ

Série de TD N°02
(1er principe de la thermodynamique)

Exercice 01 :

On introduit 3 moles d'oxygène, que l'on considère comme parfait, dans un cylindre fermé par un piston mobile. L'état initial A est défini par : P_A= 1atm ; T_A= 300K.

- Le système est comprimé réversiblement et de façon isotherme. Au cours de cette compression, le système fournit une énergie égale à 3500 cal (état B).
- Le système est réchauffé à pression constante au contact d'une source à 450K (état C).
- On calorifuge le système et on relâche réversiblement le piston contre la pression atmosphérique (état D).
- A pression constante, on laisse le système revenir à son état initial A.

1) Représenter ce cycle de transformation dans un diagramme de Clapeyron.
2) Calculer pour chaque transformation le travail et la quantité de chaleur échangés avec le milieu extérieur, ainsi que la variation de l'énergie interne et la variation d'enthalpie.
3) Calculer le travail et la quantité de chaleur échangés lorsque le système décrit une fois le cycle.

On donne : C_P= 7 cal. $K^{-1}.mol^{-1}$

W_{cycle} = 7989.107 cal

Exercice 02 :

Soit une mole d'un gaz parfait se trouvant dans un état initial pour lequel : P_1= 10 atm et T_1= 400 K. On fait subir successivement à ce système les 03 transformations réversibles suivantes :

- Une compression diminuant son volume de moitié vérifiant l'équation de Boyle-Mariotte.
- Une transformation diminuant sa température de moitié pour laquelle la variation de l'énergie interne est nulle.
- Enfin, une détente isobare ramenant le système à son état initial.

1) Déterminer les variables d'état P, V et T pour les 03 états du gaz.
2) Représenter ce cycle de transformation par un diagramme de Clapeyron.
3) Calculer pour chaque transformation et pour le cycle: W, Q, ΔU, ΔH et ΔS.

On donne : C_P= 7 cal. $K^{-1}.mol^{-1}$.

Q_{cycle} = - 631.13 J

Exercice 03 :

On donne les enthalpies de formation standards suivantes :

C (g) → $\Delta H°_f$ = 171.7 $kcal.mol^{-1}$
C (diamant) → $\Delta H°_f$ = 0.45 kcal. mol^{-1}
C^+ (g) → $\Delta H°_f$ = 431.65 kcal. mol^{-1}
C (graphite) → $\Delta H°_f$ = 0 kcal mol^{-1}
C^{++} (g) → $\Delta H°_f$ = 995.3 kcal mol^{-1}

1) Quelle est l'espèce la moins stable ?
2) Calculer les variations d'enthalpie standard des réactions suivantes et donner les significations physiques de chacune d'elles :

- $C^+ (g) \rightarrow C^{++} (g)$ $\Delta H°_1$
- $C (g) \rightarrow C^+ (g)$ $\Delta H°_2$
- $C (g) \rightarrow C^{++} (g)$ $\Delta H°_3$
- C (diamant) $\rightarrow C (g)$ $\Delta H°_4$
- C (graphite) $\rightarrow C (g)$ $\Delta H°_5$
- C (graphite) $\rightarrow C$ (diamant) $\Delta H°_6$
- C (diamant) $\rightarrow C^+ (g)$ $\Delta H°_7$

Exercice 04 :

Sachant que la combustion de 18 g de l'acide lactique ($C_3H_6O_3$) fournit une énergie égale à 272.54 KJ dans les conditions standards. Calculer l'enthalpie standard de formation de cet acide.

Données :

$C (s) + O_2 (g) \rightarrow CO_2 (g)$ $\Delta H°_R = -393.51$ kJ. mol^{-1}

$H_2 (g) + ½ O_2 (g) \rightarrow H_2O (l)$ $\Delta H°_R = -285.83$ kJ. mol^{-1}

$\Delta H°_f = -688.745$ kJ. mol^{-1}

Exercice 05 : On connaît l'enthalpie standard de combustion du méthane :

Soit $\Delta H°_{298} = -890.34$ KJ.mol^{-1}

Déterminer l'enthalpie standard de combustion à 100 °C dans le cas où l'eau formée est (i) liquide et (ii) gazeuse ?

Données :

$C_P (CO_2)_g = 37.12$ J.K^{-1}. mol^{-1} ; $C_P (CH_4)_g = 8.5$ J. K^{-1}. mol^{-1} ;
$C_P (O_2)_g = 29.4$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $C_P (H_2O)_l = 75$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $C_P (H_2O)_g = 33$ J. K^{-1}. mol^{-1}
$\Delta H°_{vap} (H_2O) = 40.6$ KJ. mol^{-1}

Exercice 06 :

Sachant que la combustion du d'une mole de benzène liquide à 20°C, sous pression atmosphérique, cède une énergie égale à 3265 KJ, calculer l'énergie libérée au cours de la combustion d'une mole du benzène vapeur à 80°C et sous pression atmosphérique.

Données :

$c_P(C_6H_6)_l = 1.9$ J. K^{-1}. g^{-1} ; $c_P (H_2O)_l = 4.2$ J. K^{-1}. g^{-1} ;
$C_P(O_2)_g = C_P(CO_2)_g = 29.4$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $\Delta H°_{vap}$ (benzène) = 395.4 J. g^{-1}

Exercice 07 :

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'eau gazeuse à 400°C à partir des données suivantes :

$\Delta H°_{f,298}(H_2O)_l = -285.83$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{vap} (H_2O) = 40.6$ kJ. mol^{-1}
$C_P (H_2O)_l = 75$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $C_P (H_2O)_g = 29.59 + 11.37.10^{-3}$ T ;
$C_P (H_2)_g = 27.71 + 3.34.10^{-3}$ T ; $C_P (O_2)_g = 34.58 + 1.10.10^{-3}$ T

$\Delta H°_{f,400} = -247.906$ kJ. mol^{-1}

Exercice 08 :

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :

$$C_2H_4\ (g) + H_2O\ (g) \rightarrow C_2H_5OH\ (g)$$

1) A partir des enthalpies standards de formation.

2) A partir des énergies de liaisons.

3) Comparer et conclure.

Données :

$\Delta H°_{f,298}\ (C_2H_4)_g = 33{,}6$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta H°_{f,298}\ (C_2H_5OH)_g = -275{,}9$ kJ. mol^{-1}

$\Delta H°_{f,298}(H_2O)_g = -242{,}4$ kJ. mol^{-1} ;

$\Delta H°_{(H\text{-}H)} = -\ 434{,}7$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{(C\text{-}H)} = -\ 413{,}8$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{(C\text{-}C)} = -\ 263{,}3$ kJ. mol^{-1}

$\Delta H°_{(O\text{-}H)} = -\ 459{,}8$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{(C\text{-}O)} = -\ 313{,}5$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{(C=C)} = -\ 611{,}8$ kJ. mol^{-1}

Exercice 09 :

On considère la réaction d'oxydation de l'ammoniac en phase gazeuse par le dioxygène :

$$2NH_3\ (g) + 5/2\ O_2\ (g) \rightarrow 2NO\ (g) + 3\ H_2O\ (g)$$

1) Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
2) En déduire la chaleur de cette réaction à volume constant.
3) Calculer l'énergie de dissociation de la liaison N-H dans NH_3.

Données :

$\Delta H°_f\ (H_2O)_l = -68.38$ kcal. mol^{-1} ; $\Delta H°_f\ (NH_3)_g = -11.05$ kcal. mol^{-1} ;

$\Delta H°_f\ (NO)_g = 21.52$ kcal. mol^{-1} ; $\Delta H°_{vap}\ (H_2O) = 40.6$ kJ.mol^{-1} ;

$\varepsilon_{(N\text{-}N)} = 225$ kcal. mol^{-1} ; $\varepsilon_{(H\text{-}H)} = 104$ kcal. mol^{-1}

Exercice 10 : (Détermination de la température de flamme)

Calculer la température de la flamme de CO brûlant dans l'air. Les gaz initiaux sont pris à 298K.

$$\mathbf{CO\ (g) + 1/2\ O_2\ (g) + 2\ N_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2N_2\ (g)}$$

On suppose qu'on effectue une telle réaction à 298K dans une enceinte adiabatique. La chaleur fournie par la combustion, sert à élever la température des produits de la réaction.

Données :

$\Delta H°_{f,298}\ (CO_2)_g = -94{,}05$ kcal. mol^{-1} ; $\Delta H°_{f,298}\ (CO)_g = -26{,}4$ kcal. mol^{-1}

$C_P\ (CO_2)_g = 7{,}3 + 47{,}8.10^{-4}\ T$; $C_P\ (N_2)_g = 6{,}5 + 10^{-3}\ T$

T= 2555 K

Série de TD N°03
(2ème et 3ème principe de la thermodynamique)

Exercice 01 :

Dans un four préalablement chauffé à 900°C, on introduit une mole d'une substance solide prise à 25°C. Sachant qu'entre 25°C et 900°C, cette substance reste solide et que sa chaleur molaire à pression constante est égale à 30 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

1) Calculer la variation d'entropie du solide.
2) Calculer la variation d'entropie échangée entre le four et le solide.
3) En déduire la variation d'entropie créée au cours du chauffage.

Exercice 02 :

On mélange dans une enceinte adiabatique 360 g d'eau à 25°C avec 36 g de glace à 0°C.

1) Calculer la température d'équilibre thermique.
2) Calculer la variation d'entropie accompagnant cette transformation.

Données :

$C_P (H_2O)_l = 75$ J. K^{-1}. mol^{-1} ; $\Delta H°_{fus} = 6$ kJ. mol^{-1}

Exercice 03 :

Calculer la variation d'entropie qui se produit en mélangeant 4 moles d'azote et une mole d'oxygène à température constante sous pression atmosphérique.

$\Delta S = 4.97$ cal.K^{-1}

Exercice 04 :

Quelle est la variation d'entropie qui accompagne le chauffage d'une mole d'hydrogène, occupant un volume de 10 dm^3 à 100K, jusqu'à une température de 600K. Le volume final étant à 100 dm^3.

On donne : $C_V = 4.960 - (0.19999.10^{-3})\ T + (4.808.10^{-2})\ T^2$ cal.K^{-1}

$\Delta S = 13.47$ cal.K^{-1}

Exercice 05 :

1) Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solde à 25 °C se vaporise à 180 °C sous la pression atmosphérique.

Données :

$C_P (I_2)_s = 54.6$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_P (I_2)_l = 81$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$;
$\Delta H°_{fus} = 15.633$ $kJ.mol^{-1}$; $T_{fus} = 113$ °C ; $\Delta H°_{vap} = 25.498$ $kJ.mol^{-1}$; $T_{vap} = 184$ °C

2) Calculer l'entropie absolue d'une mole de potassium gazeux à 1039K.

Données :

$S°_{298} (K)_s = 64.7$ J. $K^{-1}.mol^{-1}$; $T_{fus} = 1039K$; $\Delta H°_{fus} = 2324$ J. mol^{-1} ;
$T_{vap} = 1039K$; $\Delta H°_{vap} = 79.56$ kJ. mol^{-1}; $C_P (K)_s = C_P (K)_l = 30$ $J.K^{-1}.mol^{-1}$

Exercice 06 :

A 0K, la formule stable de de Na_2SO_4 est : Na_2SO_4 (V). Calculer l'entropie standard à 0K $S°_{0K}$ pour le composé Na_2SO_4 (III).

Données :

$\Delta H°_{298}(V \rightarrow (III)) = 716$ cal.mol^{-1};

$S°_{298} - S°_{0K} = 37.027$ cal.K^{-1}.mol^{-1} pour Na_2SO_4 (III);

$S°_{298} - S°_{0K} = 35.75$ cal.K^{-1}.mol^{-1} pour Na_2SO_4 (V).

$S°_{0K}$ (III) = 1.127 cal.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 07 :

Calculer la variation de l'entropie standard $\Delta S°_{298}$ au cours de la formation d'une mole de H_2O dans le cas où l'eau formée est (i) liquide et (ii) gazeuse ? Comparer et conclure.

Données :

$S°_{298} (H_2)_g = 31.208$ cal.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (O_2)_g = 49$ cal.K^{-1}.mol^{-1};

$S°_{298} (H_2O)_l = 16.71$ cal.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (H_2O)_g = 45.10$ cal.K^{-1}.mol^{-1};

Série de TD N°04
(L'enthalpie libre, les équilibres chimiques)

Exercice 01 :

Sachant que la combustion de l'urée $CO(NH_2)_2$ dans les conditions standards libère 637.87 kJ.mol^{-1}, calculer l'enthalpie libre standard de cette combustion. Conclure.

Données :

$\Delta H°_{f,298} (H_2O)_l = -285.83$ kJ. mol^{-1} ; $\Delta H°_{f,298} (CO_2)_g = -393.51$ kJ. mol^{-1}

$S°_{298}$ (urée)$_s$ = 104.5 J.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (O_2)_g = 204.8$ J.K^{-1}.mol^{-1};

$S°_{298} (CO_2)_g = 213.6$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (H_2O)_l = 69.8$ J.K^{-1}.mol^{-1};

$S°_{298} (N_2)_g = 91.4$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 02 :

Soit la réaction chimique suivante : $N_2O_4 (g) \rightarrow 2NO_2(g)$

Est-elle thermodynamiquement possible sous pression atmosphérique à 25°C ? Si non, à quelle température se produit-elle spontanément ?

Données :

$\Delta H°_{f,298} (N_2O_4)_g = 9.61$ kJ.mol^{-1} ; $\Delta H°_{f,298} (NO_2)_g = 33.25$ kJ.mol^{-1}

$S°_{298} (N_2O_4)_g = 305.14$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (N_2O_4)_g = 240.35$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Exercice 03 :

Considérons la transformation suivante : $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

1) Calculer $\Delta G°_{298}$.
2) Donner l'expression de ΔG^P_{298} et en déduire la valeur de la pression de vaporisation de l'eau à 298K.

Données :

$\Delta H°_{f,298} (H_2O)_l = -68.3$ kcal. mol^{-1} ; $\Delta H°_{f,298} (H_2O)_g = -57.8$ kcal. mol^{-1}

$S°_{298} (H_2O)_l = 16.7$ cal.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298} (H_2O)_g = 45.1$ cal.K^{-1}.mol^{-1}

2): P = 0.033 atm

Exercice 04 :

A 25°C et sous 1 atm, on étudie la transformation graphite (C_{gr})/diamant (C_d).

1) Calculer $\Delta G°_{298}$ de cette transformation. Laquelle des 02 formes est stable dans ces conditions ?
2) De combien faut-il accroitre la pression, à température constante, pour que l'autre forme devienne stable ? (On admettra que le volume d'un solide est indépendant de la pression).

Données :

	Chaleur de combustion $\Delta H°_{comb}$ (kJ.mol^{-1})	Entropie $S°_{298}$(J. K^{-1}.mol^{-1})	Masse volumique ρ (g.cm^{-3})
Diamant : C_d	-394.93	2.38	3.513
Graphite : C_{gr}	-393.05	5.74	2.260

2): $P = 1.50.10^9$

Exercice 05 :

Considérons l'équilibre homogène en phase gazeuse :

$$CO_2\,(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO\,(g) + H_2O(g)$$

A 417°C : $\Delta H°_R = 11.2$ kJ et la constante d'équilibre K_P est égale à 0.100.
Calculer la constante d'équilibre K_P à 500°C, sachant qu'entre 417 et 500°C, la valeur de $\Delta H°_R$ ne varie pratiquement pas.

Exercice 06 :

Le trioxyde de soufre est préparé selon la réaction :

$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ à 873 K et à une pression totale maintenue à 10 atm.

1) Sachant que la constante K_P de cet équilibre est égale à 20, calculer la variation d'enthalpie libre standard à 873 K.
2) Calculer la variation d'enthalpie libre standard à 298 K. On supposera que les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle [298, 873 K]. En déduire la valeur de la constante K_P à 298 K.

Données :

$S°_{298}\,(O_2)_g = 204.8$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S°_{298}\,(SO_2)_g = 247.8$ J.K^{-1}.mol^{-1};
$S°_{298}\,(SO_3)_g = 256.4$ J.K^{-1}.mol^{-1} .

Exercice 07 :

La chaux CaO est obtenue par calcination du carbonate de calcium $CaCO_3$ dans un four à l'air libre selon l'équilibre : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

1) Exprimer la constante K_P puis la constant K_C que l'on reliera à K_P.
2) Déterminer la variance du système.
3) Calculer K_P à 298 K.
4) En supposant que $\Delta H°_R$ et $\Delta S°_R$ sont indépendants de la température, dans le domaine considéré, déterminer la température du four à chaud.
5) A 1000K, les réactions étant rapides, que donne une augmentation de pression ?

Données :

	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta H°_{f,298}$ (kJ.mol^{-1})	-1207	-635	-393.51
$S°_{298}$(J. K^{-1}.mol^{-1})	92.5	40	213.64

5): T > 835°C

Exercice 08 :

Soit l'équilibre homogène en phase gazeuse :

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO\,(g) + O_2\,(g)$$

1) Déterminer la variance du système
2) La réaction est réalisée à 298K et la valeur de l'enthalpie libre standard est égale à -156.10 kJ. Calculer la constante d'équilibre K_P, en déduire K_C.

3) Dans une enceinte portée à 700K, on introduit une certaine quantité de NO_2 gazeux. A l'équilibre, le degré de dissociation de NO_2 est égal à 20%. Sachant que K_P est égale à $2.1.10^{-4}$, calculer la pression totale et les pressions partielles des constituants à l'équilibre.

3): $P_{tot} = 3.69.10^{-2}$ bar

Exercice 09 :

Soit l'équilibre hétérogène réalisée à 800K sous une pression totale atmosphérique :

$$C(s) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO\,(g) + H_2\,(g)$$

1) Calculer la constant d'équilibre K_{800}.
2) Sachant qu'au départ, on avait 100 moles de vapeur d'eau et 200 moles de graphite, déterminer la composition du système à l'équilibre.
3) Si l'on veut, à la température 800 K, avoir 25% de la vapeur d'eau réduite, sous quelle pression totale faudrait-il travailler ?

Données :

	$\Delta H°_{f,298}$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta G°_{f,298}$ (kJ.mol^{-1})	$S°_{298}$(J. K^{-1}.mol^{-1})	C_P (J. K^{-1}.mol^{-1})
$CO(g)$	-110.52	-137.27	197.915	29.14
H_2O (g)	-241.8	-228.59	188.72	33.58
H_2 (g)	0	0	130.59	28.84
C(s)	0	0	5.69	8.64

2): $[CO] = [H_2] = 22.6$ M, $[C_{gr}] = 177$ M, $[H_2O] = 77.4$ M   3): $P_{tot} = 0.80$ atm

Exercice 10 :

Soit l'équilibre homogène en phase liquide à une température T :

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3COO\,C_2H_{5(l)} + H_2O_{(l)}$$

Si on part d'un mélange de 2 moles d'alcool et 3 moles d'acides, à l'équilibre 78% de l'alcool a été estérifié.

1) Déterminer la constante d'équilibre K_C.
2) Calculer le pourcentage d'acide estérifié si pour 2 moles d'acides, on utilise 2 moles d'alcool.
3) Quelle quantité d'alcool doit-on ajouter à 2 moles d'acide pour que celui-ci soit estérifié à 99%.

1): $K_C = 3.84$ 2) : $\alpha = 0.66$ 3) : n = 53.03

Exercice 11 :

Soit l'équilibre hétérogène suivant :

$$CH_4\,(g) \rightleftharpoons C(s) + H_2\,(g)\ ; \text{ pour lequel } \Delta H°_R > 0.$$

Comment évolue la réaction quand on modifie un paramètre à la fois :

a) on élève la température ;
b) on élève la pression ;
c) on ajoute du CO_2 à volume constant ;
d) on ajoute du carbone ;
e) on ajoute de l'argon à volume constant ;
f) On ajoute un gaz inerte à pression constante.